

N^o d'Ordre :

70

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Mention Chimie)

PAR

梁 其 奎

LIANG CHIKWEI

B. S. (Nanking)

1^{re} THÈSE :

Recherches sur les Alcools secondaires α - α' -diacétyléniques

2^{me} THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Avril 1932, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

M. AUMÉRAS.

LYON

Imprimerie M. CAMUS
3, Avenue de la Bibliothèque

1932

No d'Ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

(Mention Chimie)

PAR

梁 其 奎

LIANG CHI-KWEI

B. S. (Nanking)

1^{re} THÈSE :

Recherches sur les Alcools secondaires α - α' -diacétyléniques

2^{me} THÈSE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le Avril 1932, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD.

M. AUMÉRAS.

LYON

Imprimerie M. CAMUS
3, Avenue de la Bibliothèque

1932

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. GRIGNARD, O.,   I.,  P. N., Membre de l'Institut.

Assesseur

M. VANEY,   I., .

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, O.,   I.;
GÉRARD, O.,   I.,  C ;
RIGOLLOT,   J.
OFFRET,   I., .
COUTURIER,   I., .

Professeurs titulaires

MM. GRIGNARD, O.,   I.,  P. N., Membre de l'Institut, *Chimie générale.*
DULAC,   I., *Calcul différentiel et intégral.*
MASCART,   I.,  *Astronomie physique.*
SIRE,  I.,  *Mécanique rationnelle et appliquée.*
MEUNIER, O.,   I., *Chimie industrielle.*
BEAUVIERIE,   I.,  C., *Botanique.*
THOVERT,   I.,  *Physique.*
CARDOT,  *Physiologie générale et comparée.*
VANEY,   I.,  *Zoologie.*
LONGCHAMON,   I.,  *Minéralogie théorique et appliquée.*
LOCQUIN,   I., *Chimie générale.*
ROMAN,  I., *Géologie.*
DÉJARDIN,  *Physique.*
DOUIN,  *Botanique.*

Professeurs titulaires (sans chaire)

MM. LEMARCHANDS,  I., *Chimie industrielle.*
EYRAUD,  *Mathématiques.*
SOLLAUD,  I., *Zoologie.*

Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. AUMÉRAS, *Chimie physique.*
FROMAGEOT, *Chimie biologique.*
BONNET,  I., *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
MAYET,   I., *Anthropologie.*
PELOSSE,  I., *Sériciculture.*
DONCIEUX,  I., *P. C. N. supérieur.*
SEYEWETZ,   I., *Matières colorantes artificielles.*
M^{lle} BACHRACH,  I., *Physiologie.*
MM. DARESTE DE LA CHAVANNE,  I., *Géologie.*
DUFAY, *Astrophysique.*
VIRET, *Etude des Roches.*
RANSON, *Géométrie supérieure.*

Secrétaire

M^{me} NÉTIEN,  I.



A MON MAITRE
M. LE DOYEN V. GRIGNARD
MEMBRE DE L'INSTITUT
PRIX NOBEL
PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON
DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DE CHIMIE INDUSTRIELLE
OFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage de profonde reconnaissance.



A LA FONDATION POUR L'EDUCATION
ET LA CULTURE EN CHINE, A PEIPING.

Hommage de gratitude.

A MON PÈRE

A MA FEMME

INTRODUCTION

Les alcools acétyléniques ont déjà été préparés de diverses manières. Nous allons donner un bref sommaire des travaux publiés jusqu'à ce jour.

Nef (1) observa que le dérivé sodé du phénylacétylène réagissait sur l'acétophénone et la benzophénone en donnant, respectivement, le méthylphénylphénylthynylcarbinol et le diphénylphénylthynylcarbinol. Ce dernier corps a été plus tard utilisé par Moureu et Dufraisse (2) pour leur belle synthèse du rubrène.

Favorsky et ses élèves (3) ont préparé des alcools acétyléniques tertiaires en chauffant le phénylacétylène avec des cétones en présence de la potasse solide. Le rendement en alcools atteint 95 0/0 avec des cétones aromatiques et seulement 40 0/0 avec des cétones aliphatiques.

Moureu et Desmots (4), en partant des dérivés sodés des carbures acétyléniques vrais et des aldéhydes, ont obtenu des alcools acétyléniques primaires et secondaires avec un rendement allant jusqu'à 40 %.

(1) Lieb' Ann., 1899, t. 308, p. 264.

(2) C. R., 1926, t. 182, p. 1440.

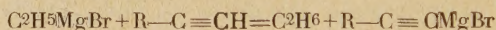
(3) J. Soc. ph. ch. R., 1900, t. 32, p. 652 ; Bull. (3) 1901, t. 26, p. 284. J. Soc. ph. ch. R., 1901, t. 33, p. 357 ; Bull. (3) 1902, t. 28, p. 34.

(4) Bull. (3) 1902, t. 27, p. 360 ; Bull. (3) 1905, t. 33, p. 151.

Ruzicka et Fornasir (5) ont condensé l'acétylène avec la méthylhepténone naturelle par l'amidure de sodium et ont obtenu l'alcool tertiaire acétylénique correspondant qui conduit, par hydrogénation partielle, au linalol, corps très important en chimie des matières odorantes et dont la constitution a été, ainsi, complètement établie.

MM. Locquin et Sung (6) ont amélioré le procédé précédent en préparant d'abord le dérivé sodé de la cétone qui, par l'action de l'acétylène, donne le dérivé sodé de l'alcool tertiaire acétylénique vrai.

La méthode la plus générale pour la préparation des alcools acétyléniques est celle qui part des organomagnésiens acétyléniques. En effet, grâce à la mobilité de l'atome d'hydrogène de la fonction acétylénique vraie, Jolsitch (7) a pu, par réaction sur un magnésien ordinaire, préparer les monomagnésiens acétyléniques.



Ceux-ci jouissent sensiblement des mêmes propriétés que les magnésiens ordinaires et ils ont été utilisés surtout pour des synthèses d'alcools.

Ainsi, dès 1902, Jolsitch et ses élèves (8) (10) (11) (14) (15), en faisant réagir des cétones sur des organo-

(5) *Helv. chim. acta.*, 1919, t. 2, p. 182.

(6) *C. R.* 1922, t. 174, p. 1427.

(7) *J. Soc. ph. ch. R.*, 1902, t. 34, p. 100 ; *Bull. Extr.* (3) 1902, t. 28, p. 922 ; *J. Soc. ph. ch. R.*, 1902, t. 34, p. 239 ; *Bull. Extr.* (3) 1903, t. 30, p. 208.

(8) *J. Soc. ph., ch., R.*, 1902, t. 34, p. 100 ; *Bull.*, 1902, t. 28, p. 922

magnésiens acétyléniques, ont préparé des alcools tertiaires acétyléniques. En outre, ils ont obtenu des alcools primaires monoacétyléniques (10) en faisant réagir l'aldéhyde formique sur des magnésiens acétyléniques, des alcools secondaires monoacétyléniques (10) (14), par l'action d'autres aldéhydes sur des magnésiens acétyléniques, et des alcools secondaires et tertiaires diacétyléniques (9) (15), en partant des magnésiens acétyléniques et des éthers-sels. En partant du monomagnésien, ou du dimagnésien de l'acétylène et des aldéhydes ou des cétones, ils ont préparé des alcools acétyléniques vrais (12) (13), ou des glycols monoacétyléniques (9) (11) (12) (13). Ils ont même préparé des alcools tertiaires triacétyléniques (10) (15) en faisant réagir le carbonate d'éthyle ou le chloro-carbonate d'éthyle sur des magnésiens acétyléniques. Les rendements en alcools vont souvent jusqu'à 80-90 % pour toutes les séries : aliphatique, aromatique, cyclohexanique et terpénique. Ceci montre bien la fécondité et la généralité d'application des magnésiens acétyléniques.

(9) J Soc., ph. ch. R., 1903, t. 35, p. 1269 ; Bull., 1905, p. 34, p. 181.

(10) J Soc. ph. ch. R. 1907, t. 39, p. 652 ; Bull., 1909, t. 6, p. 98.

(11) J Soc., ph. ch. R., 1902, t. 34, p. 239 ; Bull., 1903, t. 30, p. 208.

(12) J Soc. ph. ch. R., 1906, t. 38, p. 252 ; Bull. 1908, t. 4, p. 981.

(13) J. Soc. ph. ch. R., 1906, t. 38, p. 656 ; Bull., 1908, t. 4, p. 1263.

(14) J. Soc. ph., ch. R., 1909, t. 41, p. 529 ; Bull. 1910, t. 8, p. 889.

(15) J. Soc. ph. ch. R., 1910, t. 42, p. 1490 ; Bull., 1911, t. 10, p. 1294.

ques à la synthèse des alcools acétyléniques, tandis que les procédés antérieurs ont une application étroite, ou bien ils ne donnent pas de résultats satisfaisants. Par exemple, le procédé par les dérivés sodés des hydrocarbures acétyléniques vrais, employés par Moureu et ses collaborateurs pour la synthèse des alcools acétyléniques, ne donne pas de bons rendements ; ils sont même souvent médiocres.

Klages (16), en faisant réagir l'aldéhyde phénylpropargylique sur des magnésiens ordinaires, a préparé des alcools secondaires acétyléniques.

Hesse et Weltzien (17), en partant du chlorure de l'acide phénylpropiolique et du bromure de phénylacétylène-magnésium, ont préparé un alcool tertiaire triacétylénique.

Wilson et Mc Ninch Hyslop (18), en faisant réagir l'iodure de méthylmagnésium ou le bromure de phénylmagnésium sur le phénylpropiolate d'éthyle, ont préparé les alcools tertiaires monoacétyléniques correspondants ; et en partant du bromure de phénylacétylène-magnésium et des dicétones, ils ont obtenu des glycols diacétyléniques.

Lespieau (19), en partant du dimagnésien de l'acétylène et de l'aldéhyde formique, a préparé un glycol acétylénique ; et en partant du même magnésien et du monochloréthanal, il a obtenu un glycol dichloré acéty-

(16) Ber., 1906, t. 39, p. 2587.

(17) Ber., 1921, t. 54, p. 2511.

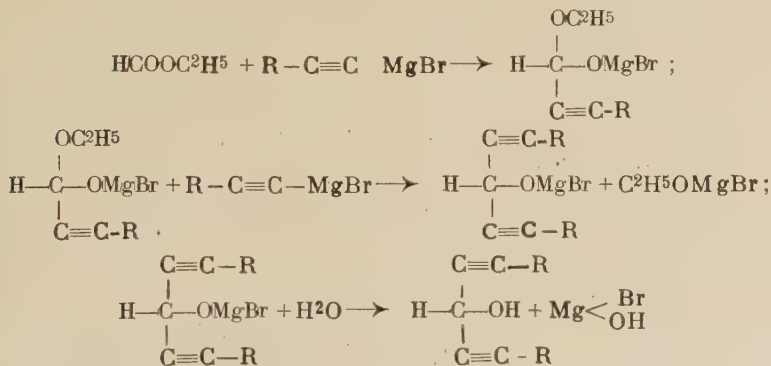
(18) Ch. Soc., 1923, t. 123, p. 2612-2618.

(19) Ann. Chim., 8^e, 1912, t. 27, p. 137.

lénique (20). Ce dernier a été transformé, par la potasse, en un oxyde correspondant qui, par l'action de l'eau, donne une érythrite acétylénique (21). En partant du monomagnésien de l'acétylène et du monochloréthanal, il a obtenu un alcool monochloré acétylénique vrai (22), qu'il a d'abord transformé en un oxyde et puis en glycol acétylénique vrai correspondant (23). Il a, encore, obtenu un alcool dichloré acétylénique vrai (22) en partant du monomagnésien de l'acétylène et du dichloropropanal. Enfin, il a préparé un alcool éthylénique acétylénique vrai et un glycol diéthylénique acétylénique (24) par l'action de l'acroléine sur le monomagnésien et le dimagnésien de l'acétylène, respectivement.

Dans notre travail, nous nous sommes spécialement intéressé aux alcools α - α' -diacétyléniques. Deux de ces alcools ont déjà été obtenus par Jotsitch. Ce sont le diphénéthynylcarbinol (9) et le dipropynylcarbinol (15).

Ils sont préparés d'après les réactions suivantes :



(20) C. R. 1921, t. 173, p. 1367.

(21) C. R. 1927, t. 184, p. 1329.

(22) C. R. 1924, t. 179, p. 1606.

(23) C. R. 1925, t. 180, p. 442.

(24) C. R. 1926, t. 182, p. 637.

Mais l'auteur n'a pas étudié les propriétés particulières de ces alcools.

Nous avons préparé une série d'alcools secondaires α - α' -diacétyléniques aliphatiques et aromatiques et nous avons étudié leurs propriétés physiques et chimiques, en nous attachant particulièrement à celles des triples liaisons et à leur influence sur la fonction alcool.

Pour la clarté de notre exposé, nous avons divisé notre travail en deux parties :

PREMIÈRE PARTIE. — Préparation des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques ;

Chapitre I. : Préparation des matières premières. — Elle consiste dans la préparation des hydrocarbures acétyléniques vrais. Cette préparation est basée, soit sur l'utilisation des aldéhydes ou des cétones transformés en dérivés chlorés, à l'aide du pentachlorure de phosphore, soit sur la soudure du dichloropropène -1-3 avec un organomagnésien. Dans les deux cas, on fait réagir l'amidure de sodium sur les dérivés chlorés obtenus.

Chapitre II. : Synthèse des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques. — Action du formiate d'éthyle sur l'organomagnésien acétylénique.

DEUXIÈME PARTIE. — Etude des propriétés des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques ;

Chapitre I. : Propriétés physiques.

Chapitre II. : Etude des deux triples liaisons voisines de la fonction alcool. — Nous avons étudié l'oxydation, l'hydrogénation, l'hydratation, l'addition du brome et de l'acide bromhydrique.

Chapitre III. : Etude de la fonction alcoolique. —

Nous avons étudié respectivement l'éthérification de nos alcools en halogénures et en acétates, la formation d'uréthanes, l'oxydation en cétones, ainsi que la formation des éthers-oxydes.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie générale de l'Université de Lyon, sous la haute direction de Monsieur le Doyen V. Grignard.

Avant d'exposer le résultat de mes recherches, je tiens à exprimer mes sentiments de reconnaissance et de bien vive gratitude à mon Maître, auprès de qui j'ai trouvé un guide si précieux et un appui si bienveillant. Aux moments les plus décourageants, il m'a constamment aidé à vaincre les difficultés. Qu'il veuille bien trouver ici l'assurance de mon respectueux attachement.

Je tiens enfin à remercier la « Fondation pour l'Education et la Culture en Chine », à Peiping, dont l'appui matériel m'a permis d'effectuer mes recherches.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION DES ALCOOLS SECONDAIRES

α - α' -DIACÉTYLÉNIQUES

CHAPITRE PREMIER

Préparation des matières premières

I

Généralités

La préparation des hydrocarbures acétyléniques vrais a été jusqu'ici un problème ardu pour les chimistes, parce qu'elle est très délicate et très difficile. L'examen de la littérature permet de considérer les cas suivants :

1° *L'action de la potasse sur les dérivés dihalogénés sur le même carbone ou sur deux carbones voisins.* — La méthode classique dans laquelle les dérivés dihalogénés de la forme $C_n H_{2n} X_2$ sont attaqués par de la potasse alcoolique, à température assez élevée et quelquefois en autoclave, présente beaucoup de difficultés. Assez récemment, Dupont (loc. cit.) et Lespiecau et Prévost (25), ont

(25) Bull. (4), 1925, t. 37, p. 704.

amélioré ce procédé par utilisation de la potasse sèche à la température de 150°. Dans cette préparation, la dernière molécule d'acide halogéné paraît bien difficile à arracher, ce qui explique que les hydrocarbures acétyléniques ainsi obtenus ne sont jamais exempts de dérivés halogénés.

2° *L'action de l'amidure de sodium sur les dérivés halogénés.* — La méthode de préparation des hydrocarbures acétyléniques vrais par l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés halogénés, découverte par MM. Meunier et Desparmet (26) et ensuite développée par Bourguel (27), paraît être préférable à la méthode à la potasse, parce que l'amidure de sodium donne uniquement les hydrocarbures acétyléniques vrais, grâce à son action isomérisante. Cette méthode a aussi l'avantage de donner des hydrocarbures acétyléniques exempts de dérivés halogénés. Mais la quantité et la qualité de l'amidure de sodium, le choix du dissolvant et la température de l'opération doivent être étudiés avec soin, sinon on n'obtient pas les résultats indiqués par Bourguel. C'est ce procédé que nous avons adopté pour nos préparations.

3° *Les autres méthodes :*

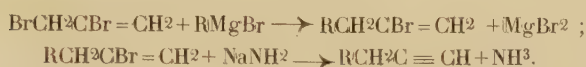
En 1920, Lespieau et Bourguel (28) préparaient les hydrocarbures acétyléniques vrais en condensant un magnésien aliphatique, ou aromatique, avec l'épidi-

(26) Bull., 1907, t. 1, p. 342 ; Bull., 1924, t. 35, p. 481.

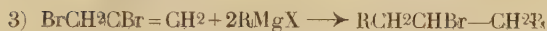
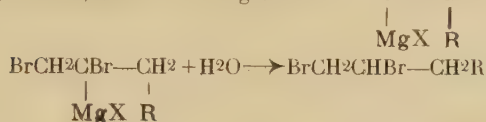
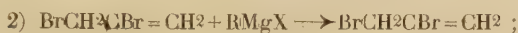
(27) C. R., 1923, t. 176, p. 751 ; BOURGUEL : Thèse doctorat Paris (1925).

(28) C. R., 1920, t. 170, p. 1584 ; BOURGUEL : Thèse doctorat Paris (1925).

bromhydrine préparée en partant du bromure d'allyle et, ensuite, en faisant réagir l'amidure de sodium, suivant les réactions :



Mais, en même temps, il se produit plusieurs réactions secondaires :



Plus tard, Tchéou Faki (29) observa encore une autre réaction parasite :



Selon lui, cette méthode n'est pas recommandable, car elle ne donne que de très mauvais rendements (15 à 30 %), la réaction allant dans plusieurs sens.

Bert (30) a préparé les carbures acétyléniques vrais en employant la β -épidichlorhydrine, au lieu de l' α -épidibromhydrine. Il l'a fait, de même, réagir sur un magné-

(29) TCHÉOU FAKI : Thèse doctorat-ès-sciences, Lyon (1928).

(30) C. R. 1925, t. 180, p. 1504 ; C. R. 1930, t. 191, p. 332, 378.

sien, puis il a traité par de l'amidure de sodium le dérivé chloré ainsi obtenu. Selon cet auteur, le rendement en hydrocarbure acétylénique vrai est très satisfaisant. Nous nous servirons de cette méthode pour préparer les hydrocarbures acétyléniques arylaliphatiques.

Kunckell et Koritzky (31) ont utilisé l'action du sodium sur les dérivés dihalogénés éthyliques, du type $\text{RCCl}=\text{CHCl}$, pour préparer quelques hydrocarbures acétyléniques vrais aromatiques, mais cette méthode exige souvent l'emploi du tube scellé et a l'inconvénient d'être très longue et de donner un produit impur.

Lebeau et Picon (32) ont réalisé la préparation des hydrocarbures acétyléniques vrais par l'action de l'acétylène monosodé sur l'iodure alcoolique au sein d'ammoniac liquéfié. Cette méthode n'est pas très commode à cause de l'utilisation de l'ammoniac liquéfié, mais elle donne de bons résultats.

La comparaison de ces différentes méthodes nous a permis de nous faire une opinion sur leur valeur pratique et, dans ce travail, nous avons utilisé l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés chlorés préparés soit par le pentachlorure de phosphore, soit par la méthode de Bert.

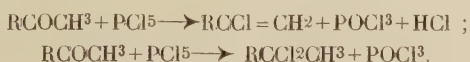
(31) Ber. 1900, t. 33, p. 3261 ; Ch. z. Bl. 1913, t. 1, p. 1768.

(32) C. R. 1913, t. 156, p. 1077 ; Picon. Thèse Doctorat, Paris (1919).

Préparation des dérivés halogénés des aldéhydes, cétones et hydrocarbures

ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES ALDÉHYDES OU LES CÉTONES EN —CO—CH_3

Par action du pentachlorure de phosphore sur les cétones ou les aldéhydes, on obtient généralement un mélange du dérivé monochloré éthylénique et du dérivé dichloré saturé, d'après les réactions suivantes :



L'élévation de la température favorise la première, tandis que l'agitation à basse température donne davantage la dernière.

Quelquefois, il peut se former le dérivé monochloré du type $\text{R}'\text{CH}=\text{CClCH}_3$ et le dérivé dichloré du type $\text{R}'\text{CHClCHClCH}_3$. La formation de ces corps était auparavant expliquée en admettant que le pentachlorure de phosphore formait d'abord le dérivé dichloré, $\text{R}'\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$, qui, étant peu stable, perdait spontanément une molécule d'hydracide, en donnant le dérivé éthylénique, $\text{R}'\text{CH}=\text{CClCH}_3$. Celui-ci donne, à son tour, par addition d'hydracide, le dérivé dichloré, $\text{R}'\text{CHClCHClCH}_3$. Mais, maintenant, on explique ce

phénomène autrement (33) : C'est que la forme énolique de la cétone, $R'CH=COH\ CH_3$, par action du pentachlorure de phosphore, donne le dérivé chloré éthylénique qui, par fixation de HCl , passe au dérivé dichloré saturé. Cette explication s'applique aussi aux deux premières réactions.

Nous nous sommes arrêté à la technique suivante :

Le pentachlorure de phosphore, bien pulvérisé, est mis en suspension dans de la ligroïne légère, placée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, prolongé par un tube de dégagement pour l'acide chlorhydrique, qui est absorbé par de l'eau. L'aldéhyde, ou la cétone, est ajouté par une boule à brome, goutte à goutte, sur le pentachlorure de phosphore, en amorçant d'abord par une première addition de 10 à 20 cc. La réaction est généralement régulière. Après avoir ajouté tout le réactif, on chauffe le ballon au bain-marie, pendant une demi-heure, afin d'achever la réaction et de chasser l'acide chlorhydrique formé. La durée de l'opération varie d'une heure à une heure et demie, pour une molécule d'aldéhyde ou de cétone. Le contenu du ballon, après avoir été refroidi, est décomposé, peu à peu, par de la glace concassée pour détruire l'oxychlorure de phosphore engendré. Le produit huileux qui surnage est décanté, lavé avec une solution de bicarbonate de soude, puis avec de l'eau distillée, et enfin desséché et rectifié. Le rendement en dérivé chloré varie de 60 % à 90 %.

(33) BOURGUEL : Bull. 1924, t. 35, p. 1629.

CHLORURATION DE LA MÉTHYLPROPYLCÉTONE

Dans un ballon de 2.000 cc., on met 490 gr. de pentachlorure de phosphore finement pulvérisé et imbibé d'éther de pétrole, et on fait tomber, goutte à goutte, après amorçage, 200 gr. de méthylpropylcétone (P. E. 100°-103°). La réaction est très vive et cependant assez régulière. Lorsque tout le réactif est ajouté, il ne reste presque plus de pentachlorure de phosphore et il n'est pas nécessaire de chauffer au bain-marie. La durée de l'opération est de 3 heures environ. Le liquide brun du ballon est alors décomposé par de la glace concassée. La couche huileuse est traitée comme il a été dit et rectifiée.

Après avoir chassé la ligroïne, nous avons obtenu : 125 gr. d'un mélange de dérivés monochlorés (33 *bis*) passant de 88° à 100°, qui est constitué par $C^3H^7CCl=CH^2$ (P. E. 95°) et $C^2H^5CH=CClCH^3$ (P. E. 90°); et 60 gr. du dérivé dichloré saturé, passant à 120°-122°. Le rendement total est de 70 %.

CHLORURATION DE LA MÉTHYLBUTYLCÉTONE

De la même manière, nous avons fait réagir 100 gr. de méthylbutylcétone (P. E. 127°) sur 210 gr. de pentachlorure de phosphore, imbibé d'éther de pétrole. Le liquide devient brun, à la fin. L'opération a duré deux heures environ. En rectifiant le produit final du traitement, nous avons recueilli : 63 gr. de dérivés mono-

(33 *bis*) G. BRUYLANTS : Ber., 1875, t. 8, p. 411.

chlorés éthyléniques, passant de 110° à 125° , qui se composent de $C^4H^9CCl=CH^2$ (P. E. 113°) et de $C^3H^7CH=CClCH^3$ (P. E. 122°) ; et 31 gr. de dérivés dichlorés saturés, passant de 135° à 150° , qui se composent de $C^4H^9CCl_2CH^3$ (P. E. 136° - 137°) et de $C^3H^7CHClCHClCH^3$ (P. E. 146° - 147°) (29). Le rendement total est de 73 %.

CHLORURATION DE L'ŒNANTHOL

L'opération est faite comme précédemment en faisant réagir 250 gr. d'œnanthol (P. E. 60° , sous 25 mm.) sur 460 gr. de pentachlorure de phosphore, imbibé d'éther de pétrole. Mais le PCl_5 n'a pas entièrement disparu, même par un chauffage prolongé. Après traitement, nous avons, par distillation, obtenu 20 gr. de dérivé chloré éthylénique qui bout à 70° - 71° , sous 20 mm., et 47 gr. de dérivé dichloré saturé qui bout à 90° , sous 20 mm., soit un rendement de 20 %.

Nous avons pensé que le mauvais rendement était peut-être dû à un chauffage insuffisant et nous l'avons amélioré en remplaçant l'éther de pétrole par le pétrole bouillant à 120° - 160° , sous 20 mm, pour élever la température du milieu. Ainsi, nous avons fait réagir 270 gr. d'œnanthol sur 500 gr. de pentachlorure de phosphore imbibé de pétrole, en maintenant la température à 100° , la réaction devient très vive, cependant le dégagement d'acide chlorhydrique est assez régulier. Lorsque tout l'œnanthol a été ajouté, le pentachlorure de phosphore disparaît au bout de 10 minutes d'agitation et le liquide est presque noir. Le contenu du ballon est décomposé par de la glace pendant deux heures. Le pétrole ayant dissous le produit est décanté et soumis au traitement

habituel. Nous avons ainsi obtenu 165 gr. de dérivé monochloré éthylénique passant à 70° - 72° , sous 20 mm. et 65 gr. de dérivé dichloré saturé passant à 90° , sous 20 mm. Le rendement s'élève à 70 %. La distillation du produit au sein du pétrole, qui bout plus haut que lui, le résinifie moins que dans le cas précédent.

CHLORURATION DE LA MÉTHYLHEXYLCÉTONE

Dans un ballon de 2.000 cc., sur 260 gr. de pentachlorure de phosphore imbibé d'éther de pétrole, on fait tomber 155 gr. de méthylhexylcétone (P. E. $172^{\circ}5$). Lorsque tout le réactif est ajouté, le ballon est chauffé au bain-marie pendant 20 minutes. La durée totale d'opération est de deux heures. Nous avons obtenu 131 gr. de dérivé monochloré éthylénique, bouillant à 65° - 66° , sous 15 mm., et 22 gr. de dérivé dichloré saturé, bouillant à 95° - 100° , sous 15 mm. Le rendement total est de 84 %.

CHLORURATION DE LA MÉTHYLNONYLCÉTONE

De la même manière, nous avons fait réagir 155 gr. de méthylnonylcétone (P. E. 112° , sous 18 mm.) sur 190 gr de pentachlorure de phosphore, mouillé d'éther de pétrole, et nous avons obtenu 144 gr. de dérivé monochloré éthylénique, bouillant à 115° - 122° , sous 18 mm., soit un rendement de 84 %.

CHLORURATION DE L'ACÉTOPHÉNONE

Sur 506 gr. de pentachlorure de phosphore, imbibé d'éther de pétrole, dans un ballon de 2.000 cc., on fait

tomber 290 gr. d'acétophénone. La réaction est achevée en chauffant le ballon, au bain-marie, pendant une demi-heure, le pentachlorure de phosphore disparaît, peu à peu. Le contenu du ballon est alors décomposé par de la glace et traité comme dans les autres cas. Nous avons ainsi obtenu uniquement 270 gr. de dérivé monochloré éthylénique, bouillant à 125° - 130° , sous 150 mm. Donc, le rendement atteint 81 %.

CHLORURATION DE LA PARACRÉSYLMÉTHYLCÉTONE

Préparation de la paracrésylméthylcétone (34). — 340 gr. de $AlCl_3$ finement pulvérisés sont mis en suspension dans 1.000 cc. de toluène anhydre. Sur ce mélange, nous avons fait tomber 200 gr. de chlorure d'acétyle, additionnés d'un peu de toluène, en agitant de temps en temps. La réaction présente une allure régulière et s'achève en chauffant, au bain-marie, pendant une demi-heure. Puis le produit est décomposé par de la glace. La couche huileuse qui se sépare est décantée, lavée d'abord à la soude diluée, puis à l'eau distillée et desséchée. Après avoir chassé le toluène dans le vide, nous n'avons obtenu que 220 gr. de paracrésylméthylcétone bouillant à 107° - 108° , sous 15 mm., ce qui correspond à un rendement de 65 %.

Action du pentachlorure de phosphore. — Sur 340 gr. de pentachlorure de phosphore, imbibé d'éther de pétrole, on fait tomber 220 gr. de paracrésylméthylcét-

(34) A. VERLEY : Bull. (3), 1897, t. 17, p. 906 ; BOUVEAULT : Bull. (3) 1897, t. 17, p. 1020.

tone, en opérant comme pour les chlorurations précédentes. Ainsi, nous avons obtenu 155 gr. de dérivé chloré éthylénique, bouillant à 100° - 102° , sous 20 mm. Le rendement est de 61 %.

CHLORURATION DE LA MÉTAXYLYLMÉTHYLCÉTONE

Préparation de la métaxylylméthylcétone. — Perrichon (34 bis) a préparé cette cétone en faisant réagir une molécule de chlorure d'acétyle sur un mélange d'une molécule de métaxylène et d'une molécule, au moins, de chlorure d'aluminium, en présence d'une quantité considérable de sulfure de carbone. Le rendement en cétone est de 58 %. Un peu plus tard, Tchéou Faki (29) a modifié le mode opératoire en faisant réagir un mélange de métaxylène et de chlorure d'acétyle, dilué avec un peu de sulfure de carbone, sur AlCl_3 pulvérisé et imbibé de CS_2 . Le rendement atteint 77 %. Suivant cette méthode, nous avons fait réagir un mélange de 200 gr. de métaxylène, 156 gr. de chlorure d'acétyle et 60 gr. de sulfure de carbone, sur 280 gr. de AlCl_3 , imbibé de CS_2 . Nous avons ainsi obtenu 177 gr. de métaxylylméthylcétone, bouillant à 118° - 122° , sous 20 mm., et 15 gr. 5 de métaxylène inattaqué. Le rendement a donc été de 69 %.

Action du pentachlorure de phosphore. — En faisant réagir 177 gr. de métaxylylméthylcétone sur 250 gr. de pentachlorure de phosphore, nous avons obtenu 125 gr. de dérivé chloré éthylénique, bouillant à 108° - 115° , sous

(34 bis) PERRICHON : Thèse doctorat Lyon (1925).

20 mm, et 29 gr. de dérivé dichloré saturé, bouillant à 130°, sous 20 mm. Le rendement total est de 75 %.

Préparation du phényl-1 chloro-3 propène-2 (30)

Préparation de la trichlorhydrine de la glycérine. — Sur 400 gr. de pentachlorure de phosphore imbibé d'éther de pétrole, on ajoute 250 gr. de dichlorhydrine symétrique de la glycérine, en agitant, de temps en temps, et en chauffant, à la fin, au bain-marie, pendant une demi-heure. Après avoir décomposé par de la glace, séparé, neutralisé et desséché, nous avons obtenu, par distillation, 150 gr. de trichlorhydrine de la glycérine, bouillant à 159°, soit un rendement de 46 %.

Préparation du dichloro-1-3 propène. — 150 gr. de trichlorhydrine de la glycérine sont chauffés avec de la potasse concentrée pendant une demi-heure, puis on distille à la vapeur d'eau. Après avoir séparé la couche huileuse et desséché, nous avons obtenu, par rectification, 30 gr. de dichloro-1-3 propène, bouillant à 110°, et 20 gr de dichloro-2-3 propène, bouillant à 96°, soit un rendement total de 44 %.

Obtention du phényl-1 chloro-3 propène-2. — 30 gr. de propylène dichloré-1-3 sont ajoutés au bromure de phénylmagnésium, préparé avec 6 gr. 5 de Mg et 43 gr. de bromobenzène, dans l'éther anhydre. On ajoute du toluène et on chauffe à 100°. Il se forme une

pâte blanche due à la précipitation du chlorure de magnésium. Il n'y a pas de dégagement gazeux. Le contenu du ballon est alors décomposé sur la glace. Le produit mélangé au toluène est décanté, lavé, desséché et rectifié. Nous avons obtenu 20 gr. de phényl-1 chloro-3 propène-2, bouillant à 97°, sous 18 mm., et 5 gr. de phényl-1 chloro-3 propène-1, bouillant à 120°, sous 18 mm. (35), et 12 gr. de diphényle, produit provenant probablement de la préparation du bromure de phényl-magnésium. Le rendement total des deux dérivés monochlorés éthyléniques est de 61 %.

(35) Bert. C, R, 1925, t. 180, p. 1504.

III

Préparation des hydrocarbures acétyléniques vrais

EMPLOI DE L'AMIDURE DE SODIUM

n-PENTYNE ..

150 gr. d'amidure de sodium bien pulvérisé sont mis en suspension dans du xylène, par agitation, dans un ballon de 2.000 cc. à trois tubulures muni d'un réfrigérant ascendant communiquant avec des absorbeurs d'ammoniac, d'une boule à brome et d'un agitateur avec joint de mercure. On fait tomber, goutte à goutte, un mélange de 125 gr. de dérivés chlorés éthyléniques et de 60 gr. de dérivé dichloré saturé de la méthylpropylcétone, en chauffant, au bain d'huile, à 130°-140°. Après avoir ajouté tout le réactif, on continue le chauffage pendant deux heures jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'ammoniac. Le contenu du ballon est alors décomposé par de la glace, il y a encore une vive réaction de l'amidure de sodium, ce qui montre que la réaction de l'amidure sur les dérivés chlorés n'a pas été complète. Le liquide qui se sépare est décanté, lavé à l'eau distillée, desséché et rectifié. Nous avons ainsi obtenu 35 gr. de pentyne vrai, bouillant à 40°-41°, soit un rendement de 32 %.

n-HEXYNE

Comme précédemment, en opérant dans le xylène, nous avons fait réagir 63 gr. de dérivés monochlorés éthyléniques, et 31 gr. de dérivés dichlorés saturés, Je la méthylbutylcétone, sur 100 gr. d'amidure de sodium chauffés à 130°. Après l'addition, la température est portée à 140°-145° pendant deux heures. Ainsi, nous avons obtenu 20 gr. d'hexyne vrai, bouillant à 70°-71°. Le rendement est de 34 %.

n- HEPTYNE

En opérant dans du pétrole distillant de 100° à 150°, sous 20 mm, nous avons fait réagir 165 gr. de dérivé monochloré éthylénique et 65 gr. de dérivé dichloré saturé de l'œnanthol, sur 200 gr. d'amidure de sodium, à 150°. Après l'addition, le chauffage est continué pendant une heure, la température étant portée à 170°, à la fin. Après décomposition par de la glace, lavage et rectification, nous avons obtenu 62 gr. d'heptyne vrai, bouillant à 101°-103°, soit un rendement de 40 %.

n- OCTYNE

En faisant réagir 131 gr. de $C_6H^{13}CCl=CH_2$ et 22 gr. de $C_6H^{13}CCl_2CH_3$, sur 180 gr. d'amidure de sodium au sein du pétrole bouillant de 120° à 150°, sous 20 mm, nous avons obtenu 45 gr. d'octyne vrai, bouillant à 126°-128°, soit un rendement de 40 %.

n- UNDÉCYNE

En faisant réagir 144 gr. de dérivé monochloré éthy-

lénique de la méthylnonylcétone sur 130 gr. d'amidure de sodium, dans du xylène, à 140°, pendant trois heures, nous avons obtenu 60 gr. d'undécyne vrai, bouillant à 90°-91°, sous 16 mm. Le rendement est de 52 %.

PHÉNYLACÉTYLÈNE

270 gr. de dérivé monochloré éthylénique de l'acétophénone sont traités par 250 gr. d'amidure de sodium, dans du pétrole distillant de 120° à 150°, sous 20 mm., en portant la température à 130°-135° pendant 2 heures et demie. Après décomposition par de la glace, lavage, séchage et rectification, nous avons obtenu 82 gr. de phénylacétylène, bouillant à 142°-144°, soit un rendement de 41 %.

PARACRÉSYLACÉTYLÈNE

En faisant réagir 155 gr. de dérivé monochloré éthylénique de la paracrésylméthylcétone, sur 180 gr. d'amidure de sodium, dans du pétrole distillant de 120° à 150°, sous 20 mm., en portant la température à 150°, pendant trois heures, nous avons obtenu 65 gr. de paracrésylacétylène, bouillant à 65°-67°, sous 15 mm., soit un rendement de 56 %.

MÉTAXYLYLACÉTYLÈNE

A partir de 125 gr. de dérivé monochloré éthylénique et de 29 gr. de dérivé dichloré saturé, de la métaxylylméthylcétone, et de 130 gr. d'amidure de sodium, nous avons obtenu 59 gr. de métaxylylacétylène, bouillant à 90°-91°, sous 20 mm. Le rendement est de 50 %.

PHÉNYLPROPYNE VRAI

25 gr. de phénylchloropropène sont traités par 60 gr. d'amidure de sodium, dans du pétrole (P. E. 120°-150°, s. 20 mm.). Après décomposition par de la glace, lavage, séchage et rectification, nous avons obtenu 12 gr. de phénylpropyne vrai, bouillant à 58°-59°, sous 6 mm., soit un rendement de 63 %.

IV

Conclusions du premier Chapitre

1. Dans la préparation des dérivés chlorés des cétones ou des aldéhydes par action du pentachlorure de phosphore, nous avons observé :

1°) Que le rendement en dérivés chlorés augmente en même temps que le nombre des atomes de carbone des cétones, dans la série grasse. On a, en effet :

Cétones mises en œuvre	R ^{ts} en dérivés chlorés
Méthylpropylcétone	70 %
Méthylbutylcétone	73 %
Méthylhexylcétone	84 %
Méthylnonylcétone	84 %

2°) Que les aldéhydes réagissent moins bien que les cétones, vis-à-vis du pentachlorure de phosphore, et demandent une température plus élevée, d'où l'emploi d'un dissolvant à point d'ébullition plus haut.

2. Le rendement en hydrocarbures acétyléniques vrais, préparés par action de l'amidure de sodium sur les dérivés chlorés, augmente aussi de la même façon pour la série grasse :

Hydrocarbures obtenus	R ^{ts} après rectification
Pentyne	32 %
Hexyne	34 %
Heptyne	40 %
Octyne	40 %
Undécyne	52 %

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que les carbures obtenus sont bien purs et exempts de dérivés chlorés. Ceux-ci ont, en effet, complètement réagi au cours de l'opération.

3. Dans la préparation des hydrocarbures acétyléniques vrais de la série arylaliphatique, le rendement en dérivés chlorés par la soudure du dichloro-1-3 propène avec le bromure de phénylmagnésium est sensiblement meilleur que dans la méthode à l' α -épidibromhydrine étudiée par Lespieau et Bourguel (28) et puis par Tchéou Faki (29). Cette dernière méthode ne donne que 15 % à 30 % de rendement en dérivés bromés cherchés. Tandis que Bert (30) a déclaré un rendement presque quantitatif en dérivés chlorés éthyléniques, cependant, nous n'avons pas dépassé 61 % de rendement.

CHAPITRE II

Synthèse des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques

I

Partie théorique

La synthèse des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques consiste à préparer l'organomagnésien acétylénique et à le faire réagir sur le formiate d'éthyle pur.

Les organomagnésiens acétyléniques, d'après Jotsitch (7), s'obtiennent en faisant réagir les hydrocarbures acétyléniques vrais sur un organomagnésien ordinaire, grâce à leur atome d'hydrogène actif, on a la réaction :



Dans cette préparation, nous nous servons toujours du bromure d'éthylmagnésium.

L'opération paraît être simple et facile, cependant, il faut avoir soin d'employer toujours un excès de carbure acétylénique vrai, par rapport au bromure d'éthylma-

gnésium mis en œuvre, parce que le bromure d'éthylmagnésium qui n'aurait pas réagi sur le carbure acétylénique vrai, réagirait sur le formiate d'éthyle dans l'opération suivante.

Il suffit ensuite de faire tomber une molécule de formiate d'éthyle dans deux molécules de magnésien acétylénique ; la réaction est bien régulière et n'est pas aussi vive que dans le cas où l'on fait réagir le formiate d'éthyle sur l'organomagnésien ordinaire, par exemple, le bromure d'éthylmagnésium. Dans ce dernier cas, la réaction est très énergique et oblige à refroidir ; tandis que, dans le premier cas, la chaleur dégagée n'est même pas suffisante pour porter le milieu à l'ébullition.

Les trois opérations : préparation du bromure d'éthylmagnésium, formation du magnésien acétylénique et action du formiate d'éthyle, s'achèvent en 6 à 8 heures, soit un travail d'une journée.

Le produit final s'obtient après avoir décomposé par la glace, lavé et séché, en rectifiant, ou en faisant cristalliser dans un dissolvant convenable, généralement dans la ligroïne.

Partie expérimentale

A. Alcools secondaires α - α' -diacétyléniques aliphatiques

DIPENTYNYLCARBINOL

(UNDÉCADIYNE-4-7 ol-6)



Préparation du bromure de pentynylmagnésium. — 21 gr. de pentyne vrai dilués avec de l'éther anhydre sont ajoutés, goutte à goutte, sur le bromure d'éthylmagnésium, préparé avec 7 gr. de magnésium et 35 gr. de bromure d'éthyle, en présence de 120 gr. d'éther anhydre. L'opération est effectuée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, relié à un tube de CaCl_2 , et d'une boule à brome. Après l'addition du réactif, le ballon est chauffé au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'éthane. Le milieu est grisâtre.

Préparation du dipentynylcarbinol. — Sur ce bromure de pentynylmagnésium (2 mol.), on ajoute, goutte à goutte, 11 gr. de formiate d'éthyle (1 mol.) dilués avec la même quantité d'éther anhydre. Il se forme un peu de précipité qui est redissous en agitant le ballon, l'échauffement est à peine sensible. Après un chauffage de 15 minutes au bain-marie, le liquide refroidi est décomposé sur de la glace concassée, additionnée d'acide

acétique. La couche étherée qui se sépare est décantée, bien lavée au bicarbonate de soude, puis à l'eau distillée, desséchée et enfin rectifiée. Nous avons obtenu 16 gr. de dipentynylcarbinol, bouillant à 138°-139° sous 19 mm. C'est un liquide huileux, jaune clair, à odeur agréable. Il brunit à la longue. Le rendement de la préparation est de 63 %.

Analyse : substance = 0 gr. 2035 ; CO² = 0 gr. 6046 ; H²O = 0 gr. 1800.

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ¹⁶ O
C %.....	81,0	80,49
H %.....	9,8	9,76

Constantes physiques :

$d_4^{20} = 0,9145$; $n_D^{20} = 1,48051$			
Rm	{ Trouvée.....	50,97	Em = 0,92
	{ Calculée.....	50,05	

DIHEXYNYLCARBINOL

(Tridéca diyne-5-8 ol-7)



Préparation du bromure d'hexynylmagnésium. — Sur 20 gr. d'hexyne vrai, dissous dans 20 gr. d'éther anhydre, on fait réagir le bromure d'éthylmagnésium, préparé à partir de 25 gr. de bromure d'éthyle, 5 gr. 5 de magnésium et 100 gr. d'éther anhydre. La réaction est achevée en chauffant, au bain-marie, pendant quinze minutes.

Préparation du dihexynylcarbinol. — Sur le bromure d'hexynylmagnésium ainsi préparé, on fait réagir 9 gr. de formiate d'éthyle, dilués dans 9 gr. d'éther anhydre. Après traitement, nous avons obtenu, par distillation,

12 gr. de dihexynylcarbinol, bouillant à 155°-156°, sous 15 mm. C'est un produit huileux, jaune clair, à odeur agréable. Il brunit un peu avec le temps. Le rendement est de 52 %.

Analyse : substance = 0 gr. 2230 ; CO² = 0 gr. 6651 ; H²O = 0 gr. 1949.

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ²⁰ O
C %.....	81,3	81,25
H %.....	9,7	10,42

Constantes physiques :

	$d_4^{19} = 0,9086$; $n_D^{19} = 1,47912$	
Rm	Trouvée.....	59,90
	Calculée.....	59,25
		Em = 0,65

DIHEPTYNYLCARBINOL

(Pentadécadiyne-6-9 ol-8)



Préparation du bromure d'heptynylmagnésium. — 30 gr. d'heptyne vrai sont mis à réagir sur le bromure d'éthylmagnésium, préparé à partir de 37 gr. de bromure d'éthyle, 8 gr. de magnésium et 120 gr. d'éther anhydre. La réaction s'achève en chauffant, au bain-marie, pendant 25 minutes. Le milieu est, aussi, grisâtre.

Préparation du diheptynylcarbinol. — Sur ce bromure d'heptynylmagnésium, nous avons fait réagir 12 gr. de formiate d'éthyle, dilués dans de l'éther anhydre. Nous avons ainsi obtenu 32 gr. de diheptynylcarbinol bouillant à 180°-181°, sous 16 mm., ou à 150°-151°, sous 5 mm. C'est encore un liquide huileux, jaunâtre, dont l'odeur est agréable. Il brunit un peu comme les alcools précédents. Le rendement est de 73 %.

Analyse : substance = 0 gr. 2156 ; CO² = 0 gr. 6431 ;
H²O = 0 gr. 2106.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁴ O
C %.....	81,4	81,82
H %.....	10,9	10,91

Constantes physiques :

$d_4^{18} = 0,9028$; $n_D^{18} = 1,47765$		
Rm	Trouvée.....	68,94
	Calculée.....	68,46
		Fm = 0,48

DIOCTYNYLCARBINOL

(Heptadécadiyne-7-10 ol-9)



Préparation du bromure d'octynylmagnésium. — Sur 45 gr. d'octyne vrai et 45 gr. d'éther anhydre, on fait réagir le bromure d'éthylmagnésium, préparé avec 9 gr. de magnésium, 42 gr. de bromure d'éthyle et 120 gr. d'éther anhydre. La réaction est terminée par un chauffage de 30 minutes, au bain-marie. Le liquide est grisâtre.

Préparation du dioctynylcarbinol. — Sur le bromure d'octynylmagnésium de l'opération précédente, on fait réagir 14 gr. 5 de formiate d'éthyle, dilués d'éther anhydre. Nous avons ainsi obtenu 32 gr. de dioctynylcarbinol qui bout à 192°-193°, sous 8 mm. C'est un liquide huileux, jaune clair, avec une odeur agréable. Il brunit légèrement. Le rendement est de 63 %.

Analyse : substance = 0 gr. 2034 ; CO² = 0 gr. 6107 ;
H²O = 0 gr. 2151.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁸ O
C %.....	81,9	82,26
H %.....	11,8	11,29

Constantes physiques :

$$d_4^{22} = 0,8788 ; n_D^{22} = 1,47373$$

Rm	{	Trouvée.....	79,29	Em = 1,62
		Calculée.....	77,67	

DIUNDÉCYNILCARBINOL

(Tricosadiyne-10-13 ol-12)



Préparation du bromure d'undécynylmagnésium. —

On fait réagir 46 gr. d'undécyne vrai, dilués avec la même quantité d'éther anhydre, sur le bromure d'éthylmagnésium, préparé avec 7 gr. de magnésium, 32 gr. de bromure d'éthyle et 100 gr. d'éther anhydre. Le tout est chauffé, au bain-marie, pendant 30 minutes. Le liquide est toujours grisâtre.

Préparation du diundécynylcarbinol. — Sur le bromure d'undécynylmagnésium, on fait réagir 11 gr. de formiate d'éthyle, dilués avec de l'éther anhydre. Nous avons obtenu, par cristallisation, 30 gr. de diundécynylcarbinol. Cette substance cristallise en aiguilles blanches, dans la ligroïne, et fond à 24°. Le rendement est de 60 %.

Analyse : substance = 0 gr. 2005 ; CO² = 0 gr. 6159 ; H²O = 0 gr. 2138.

	Trouvé	Calculé pour C ²³ H ⁴⁰ O
C %.....	83,8	83,13
H %.....	11,9	12,05

Constantes physiques :

$$d_4^{24} = 0,8688 ; n_D^{24} = 1,47176$$

Rm	{	Trouvée.....	107,2	Em = 1,9
		Calculée.....	105,3	

**B. Alcools secondaires α - α' -diacétyléniques
aromatiques**

DIPHÉNÉTHYNYLCARBINOL

(Diphényl-1-5 pentadiyne-1-4 ol-3)



Préparation du bromure de phénylacétylènemagnésium. — Un mélange de 40 gr. de phénylacétylène pur et de 40 gr. d'éther anhydre, est mis à réagir sur le bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 40 gr. de bromure d'éthyle, 8 gr. de magnésium, en présence de 120 gr. d'éther anhydre. La réaction est terminée au bout d'une heure et demie. Le liquide obtenu est verdâtre.

Préparation du diphénéthynylcarbinol. — Sur le bromure de phénylacétylènemagnésium, préparé ci-dessus, on fait réagir un mélange de 12 gr. 5 de formiate d'éthyle et 12 gr. 5 d'éther anhydre. Nous avons obtenu 28 gr. de diphénéthynylcarbinol qui cristallise, dans la ligroïne, en aiguilles blanches, fusibles à 69°-70°. Le rendement est de 62 %. Ce carbinol a été déjà préparé par Jotsitch (9), qui a trouvé le même point de fusion, mais n'a pas indiqué le rendement.

Analyse : substance = 0 gr. 2234 ; CO_2 = 0 gr. 7158 ; H_2O = 0 gr. 1055.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$
C %.....	87,4	87,93
H %.....	5,3	5,17

Réfraction moléculaire (36) :

Rm	{	Trouvée.....	74,50	Em = 3,41
		Calculée.....	71,09	

DI (PARACRÉSYLÉTHYNYL) CARBINOL

(Diparacrésyl-1-5 pentadiyne-1-4 ol-3)



Préparation du bromure de paracrésyléthynylmagnésium. — 65 gr. de paracrésylacétylène pur, dilués avec la même quantité d'éther anhydre, sont mis à réagir sur le bromure d'éthylmagnésium, préparé avec 13 gr. de magnésium, 58 gr. de bromure d'éthyle et 100 gr. d'éther anhydre. La réaction est achevée en chauffant, au bain-marie, pendant une demi-heure. Le liquide est verdâtre.

Préparation du di(paracrésyléthynyl)carbinol. — On fait réagir 20 gr. de formiate d'éthyle dilués dans 20 gr d'éther anhydre sur le bromure de paracrésylacétylène magnésium que nous venons de préparer. Nous avons obtenu 40 gr. de di (paracrésyléthynyl) carbinol, qui cristallise en aiguilles blanches, dans l'éther de pétrole, et fond à 95°-96°. Le rendement est de 56 %.

(36) La réfraction moléculaire du diphénéthynylcarbinol, ainsi que celles des alcools solides suivants, a été déterminée en solution benzénique. On prend l'indice et la densité du solvant et celles de la solution, puis on porte ces valeurs dans l'équation :

$$\text{Rm} = \frac{\text{M}}{\text{p}-\text{p}'} \left(\frac{\text{n}^2-1}{\text{n}^2+2} \frac{\text{p}}{\text{d}} - \frac{\text{n}'^2-1}{\text{n}'^2+2} \frac{\text{p}'}{\text{d}'} \right)$$

M : poids moléculaire du corps dissous.

p et p' : poids de la solution et du corps dissous.

n et n' : indices de la solution et du solvant.

d et d' : densités de la solution et du solvant.

Analyse : substance = 0 gr. 1956 ; CO² = 0 gr. 6252 ,
H²O = 0 gr. 1134.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁶ O
C %.....	87,2	87,69
H %.....	6,4	6,16

Réfraction moléculaire :

Rm	} Trouvée.....	86,54	Em = 6,24
		} Calculée.....	

DI (MÉTAXYLYLÉTHYNYL) CARBINOL

(Dimétaxylyl-1-5 pentadiyne-1-4 ol-3)



Préparation du bromure de métaxylylacétylène-magnésium. — 36 gr. de métaxylylacétylène pur, avec la même quantité d'éther anhydre, sont mis en réaction avec le bromure d'éthylmagnésium préparé en partant de 6 gr. de magnésium, 28 gr. de bromure d'éthyle et 100 gr. d'éther anhydre. La réaction est terminée en chauffant, au bain-marie, pendant une heure. Le liquide obtenu est verdâtre.

Préparation du di(métaxylyléthynyl) carbinol. — Sur le bromure de métaxylylacétylènemagnésium qui vient d'être préparé, on fait réagir 9 gr. de formiate d'éthyle, dilués dans 9 gr. d'éther anhydre. Nous avons ainsi obtenu 22 gr. de di(métaxylyléthynyl) carbinol, qui cristallise en aiguilles blanches, dans l'éther de pétrole, et fond à 93°-94°. Le rendement est de 60 % environ.

Analyse : substance = 0 gr. 1954 ; CO² = 0 gr. 6241 ;
H²O = 0 gr. 1260,

	Trouvé	Calculé pour $C_{24}H_{20}O$	
C %.....	87,1	87,50	
H %.....	7,2	6,95	
<i>Réfraction moléculaire :</i>			
Rm	Trouvée.....	104,32	Em = 14,82
	Calculée.....	89,50	

**C. Alcool secondaire α - α' -diacétylénique
arylaliphatique**

DI(BENZYLÉTHYNYL)CARBINOL

(Diphényl-1-7 heptadiyne-2-5 ol-4)



Préparation du bromure de benzylacétylènemagnésium. — 12 gr. de phénylpropyne vrai, dilués avec de l'éther anhydre, sont mis à réagir sur le bromure d'éthylmagnésium, préparé à partir de 2 gr. 5 de magnésium, 12 gr. de bromure d'éthyle et 50 gr. d'éther anhydre. Le liquide est grisâtre.

Préparation du di(benzyléthynyl)carbinol. — Sur le bromure de benzylacétylènemagnésium préparé ci-dessus, on fait agir 3 gr. 8 de formiate d'éthyle, dilués dans de l'éther anhydre. Nous n'avons obtenu qu'un résidu résineux. N'ayant plus de phénylpropyne sous la main, nous n'avons pu poursuivre cette préparation.

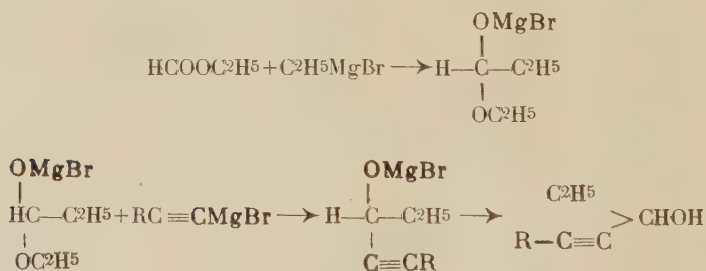
Conclusion

Les rendements en alcools diacétyléniques, dans toutes les séries, sont de l'ordre de 60 à 75 %. Ici, il y a trois opérations; donc, il est normal que, si la réaction du

carbure acétylénique sur l'organomagnésien n'est pas complète, à cause du chauffage insuffisamment prolongé, et si le dégagement d'éthane peut entraîner du carbure acétylénique léger ; si, de plus, l'organomagnésien acétylénique ne réagit pas quantitativement sur le formiate d'éthyle, nous ne puissions avoir de meilleurs rendements.

Remarque

Lorsque l'organomagnésien acétylénique n'est pas exempt de bromure d'éthylmagnésium, nous avons obtenu, dans quelques-unes de nos opérations, du diéthylcarbinol et une petite quantité de carbinol mono-acétylénique et éthylique, en tête de la distillation du carbinol diacétylénique. Le premier est le produit de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur le formiate d'éthyle et le second est engendré par l'action simultanée du bromure d'éthylmagnésium et de l'organomagnésien acétylénique, sur la même molécule de formiate d'éthyle (37).



(37) V. GRIGNARD et SECCHI (Bull. 1930, p. 515) ont montré la possibilité d'obtenir des alcools secondaires dissymétriques par ce mécanisme.

Le bromure d'éthylmagnésium réagissant plus énergiquement que le magnésien acétylénique, il est probable que les réactions indiquées par les équations ci-dessus doivent être les principales. Par contre, ces réactions ne se font que lorsque le bromure d'éthylmagnésium est en petite quantité par rapport au magnésien acétylénique.

Nous avons obtenu ainsi l'éthylpentynylcarbinol, l'éthylheptynylcarbinol, ainsi que l'éthyl-octynylcarbinol. Ce sont des liquides très légèrement jaunes, brunissant un peu, mais beaucoup moins que les alcools diacétyléniques correspondants. Ils sont plus légers, plus odorants (odeurs très agréables) et moins visqueux que ces derniers.

Ces alcools peuvent être, en outre, préparés par action du propanal sur des magnésiens acétyléniques.

ETHYLPENTYNYLCARBINOL

(Octyne-4 ol-3)



Eb. = 80°-82°, sous 25 mm.; 75°-76°, sous 19 mm.

Analyse : substance = 0 gr. 1875 ; CO² = 0 gr. 5142 ; H²O = 0 gr. 1755.

	Trouvé	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O
C %.....	76,3	76,19
H %.....	10,4	11,11

Constantes physiques :

	$d_4^{20} = 0,8835$; $n_D^{20} = 1,45607$	
Rm	{ Trouvée.....	38,82
	{ Calculée.....	38,34
		Em = 0,48

ETHYLHEPTYNYLCARBINOL

(Décyne-4 ol-3)



Eb. = 100°-102°, sous 15 mm.

Analyse : substance = 0 gr. 1565 ; CO² = 0 gr. 4443 ;
H²O = 0 gr. 1705.

	Trouvé	Calculé pour C ₁₀ H ₁₈ O
C %.....	77,4	77,92
H %.....	12,1	11,69

Constantes physiques :

$$d_4^{20} = 0,8694 ; n_D^{20} = 1,45457$$

Rm	{ Trouvée.....	48,03	Em = 0,48
	{ Calculée.....	47,55	

ETHYLOCTYNYLCARBINOL

(Undécyne-4 ol-3)



Eb. = 120°-122°, sous 8 mm. ; 96°-97°, sous 4 mm.

Analyse : substance = 0 gr. 1870 ; CO² = 0 gr. 5375 ;
H²O = 0 gr. 1975.

	Trouvé	Calculé pour C ₁₁ H ₂₀ O
C	78,4	78,57
H %.....	11,8	11,91

Constantes physiques :

$$d_4^{20} = 0,8624 ; n_D^{20} = 1,95377$$

Rm	{ Trouvée.....	52,75	Em = 0,60
	{ Calculée.....	52,15	

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS DES ALCOOLS SECONDAIRES α - α' -DIACÉTYLÉNIQUES

CHAPITRE PREMIER

Propriétés physiques des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques

Les alcools secondaires α - α' -diacétyléniques sont liquides ou solides. Ceux de la série aromatique sont solides et ceux de la série aliphatique, jusqu'à C₁₇, au moins, sont liquides.

1° Point d'ébullition

Leurs points d'ébullition varient d'une façon très régulière. Ils s'élèvent avec le nombre des atomes de carbone :

Nom du corps	Eb.
Dipentynylcarbinol	138°-139°, sous 19 mm.
Dihexynylcarbinol	155°-156°, sous 15 mm.
Diheptynylcarbinol	180°-181°, sous 16 mm.
Diocetylnylcarbinol	192°-193°, sous 8 mm.

2° Point de fusion

Les alcools diacétyléniques aromatiques, et les aliphatiques, à partir de C^{23} , et₂ peut-être, un peu avant, sont cristallisés en aiguilles fines, incolores. C'est ainsi qu'on les obtient dans la ligroïne. Les alcools diacétyléniques aromatiques ont leurs points de fusion bien irréguliers — celui du di(métaxylyléthyne)carbinol est plus bas que celui du di(paracrésyléthyne)carbinol, qui a deux groupes, méthyle, de moins.

Nom du corps	F.
Diundécynylcarbinol	24°
Diphénéthyne-carbinol	69°-70°
Di(paracrésyléthyne)carbinol	95°-96°
Di(métaxylyléthyne)carbinol	93°-94°

3° Densité

Tous les alcools diacétyléniques sont plus légers que l'eau, leur densité va régulièrement en diminuant quand la condensation en carbone augmente :

Nom du corps	densité
Dipentynylcarbinol.....	$d_4^{20} = 0,9145$
Dihexynylcarbinol.....	$d_4^{19} = 0,9086$
Diheptynylcarbinol.....	$d_4^{18} = 0,9028$
Diocetynylcarbinol.....	$d_4^{22} = 0,8788$
Diundécynylcarbinol.....	$d_4^{24} = 0,8688$

4° Solubilité

Les alcools diacétyléniques sont très solubles dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'acétone, solubles dans l'alcool, le benzène, le tétrachlorure de

carbone et l'acide acétique, peu solubles, à froid, et solubles, à chaud, dans la ligroïne. Ils sont insolubles dans l'eau.

5° Indice de réfraction

De même que le point d'ébullition, l'indice de réfraction des alcools diacétyléniques varie régulièrement et diminue lorsque le nombre des atomes de carbone augmente :

Nom du corps	Indice de réfraction
Dipentynylcarbinol.....	$n_D^{20} = 1,48051$
Dihexynylcarbinol.....	$n_D^{19} = 1,47912$
Diheptynylcarbinol.....	$n_D^{18} = 1,47765$
Dioctynylcarbinol.....	$n_D^{22} = 1,47373$
Diundécynylcarbinol.....	$n_D^{24} = 1,47176$

6° Réfraction moléculaire

La réfraction moléculaire, calculée d'après la formule de Lorentz et Lorenz, est une constante caractéristique pour un corps défini, lorsque la densité et l'indice de réfraction sont pris à la même température. Pour la détermination de l'indice de réfraction, nous avons utilisé le réfractomètre de Pulfrich. Nos déterminations ont été faites pour la raie D du sodium. Pour les corps liquides, la formule donne directement la réfraction moléculaire ; pour les corps solides, nous avons déterminé l'indice et la densité de la solution benzénique et déduit la réfraction moléculaire d'après la règle des mélanges de Biot et Arago.

Nom du corps	Rm trouvé	Rmcalculée	Em
Dipentynylcarbinol.....	50,97	50,05	0,92
Dihexynylcarbinol.....	59,90	59,25	0,65
Diheptynycarbinol.....	68,94	68,46	0,48
Diocetynylcarbinol.....	79,29	77,67	1,62
Diundécynylcarbinol.....	107,20	105,30	1,90
Diphénéthynylcarbinol.....	74,50	71,09	3,41
Di(métaxylyléthynyl)carbinol	86,54	80,30	6,24
Di(paracrésyléthynyl)carbinol	104,32	89,50	14,82

Les alcools diacétyléniques présentent, plus ou moins, une exaltation de la réfraction moléculaire, exaltation probablement due au voisinage des deux triples liaisons. Ceux de la série aromatique donnent une exaltation beaucoup plus grande que ceux de la série aliphatique, à cause du noyau benzénique qui est proche de la triple liaison. C'est ainsi que le di(métaxylyléthynyl)carbinol présente une exaltation de 14,82, c'est-à-dire que les incréments indiqués pour ces groupements ne sont plus valables.

CHAPITRE II

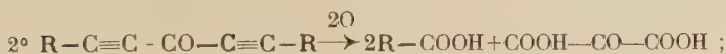
Etude des deux triples liaisons des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques

A.— Action des agents oxydants

Les alcools secondaires α - α' -diacétyléniques de la série aliphatique s'oxydent légèrement par une longue exposition à l'air et à la lumière. Au contraire, ceux de la série aromatique résistent bien.

Action du permanganate de potasse

Par l'action du permanganate de potasse acide, à 6 %, à chaud, l'alcool diacétylénique est coupé, sur les deux triples liaisons, en donnant naissance à un acide et le groupement central est oxydé complètement en CO^2 et H^2O suivant les équations :



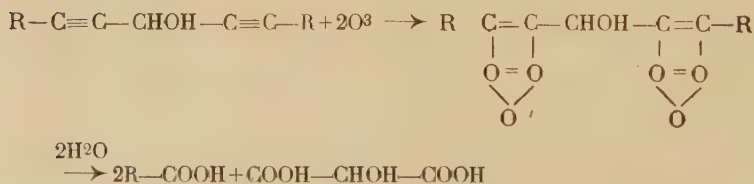
La première réaction se fait probablement avant la coupure des deux triples liaisons parce que les alcools diacétyléniques peuvent être oxydés en cétones diacéty-

léniques par un oxydant modéré, par exemple, l'acide chronique dans l'acide acétique (Voir page 80). La troisième réaction se fait, vraisemblablement, parce que, dans l'oxydation permanganique du diphénéthynylcarbinol, nous n'avons trouvé que de l'acide benzoïque.

Partie expérimentale : 3 gr. de diphénéthynylcarbinol sont mis en suspension dans 50 cc. d'eau, et on y fait tomber, peu à peu, en agitant et en chauffant, au bain-marie, jusqu'à coloration persistante, une solution, à 6 %, de permanganate de potasse, acidifié par l'acide sulfurique. Après l'addition, on chauffe encore pendant une heure. Puis, le liquide est dilué avec de l'eau et épuisé avec de l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et évaporées. On purifie le résidu par dissolution dans la potasse agueuse, suivie d'une précipitation par l'acide chlorhydrique. Ainsi, on a trouvé 2 gr. environ d'acide benzoïque fondant à 122°. Dans la solution aqueuse, nous n'avons trouvé ni acide mésoxalique, ni acide tartronique.

Action de l'ozone

Par analogie avec les hydrocarbures acétyléniques, les alcools diacétyléniques fixent deux molécules d'ozone suivant l'équation :



Les alcools diacétyléniques n'étant pas solubles dans l'acide acétique aqueux, et, d'autre part, l'ozonisation

devant être faite à la température de la glace fondante, nous avons été obligés de prendre le tétrachlorure de carbone comme solvant.

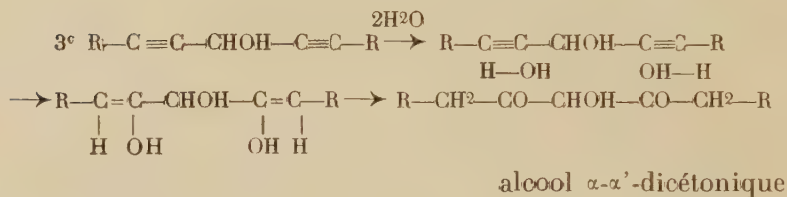
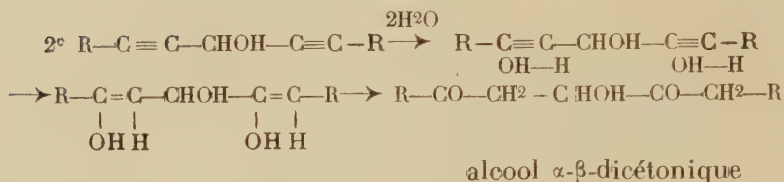
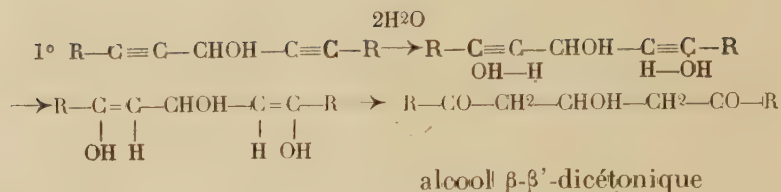
Nous avons dissous 3 gr. de diphénéthynylcarbinol dans 30 cc. de tétrachlorure de carbone. Le tube à ozonisation contenant cette solution est refroidi par de la glace et relié avec un joint de mercure à l'appareil à ozone qui donne une concentration de 1%, environ, en ozone.

L'ozonisation a duré dix heures. On trouve dans le tube des précipités blancs avec des résines brunes. Le tout est transvasé, avec soin, dans un ballon à distiller et le solvant est chassé dans le vide en employant une rentrée d'air très fine. Quand tout le dissolvant est chassé, il reste un résidu solide. On ajoute de la glace pilée avec un peu d'acide acétique et on laisse reposer pendant la nuit. Le lendemain, on termine la décomposition de l'ozonide par un chauffage de quelques heures, au bain-marie. Par cristallisation, on a obtenu 2 gr. d'acide benzoïque et un peu d'acide tartrique qui fond à 187°.

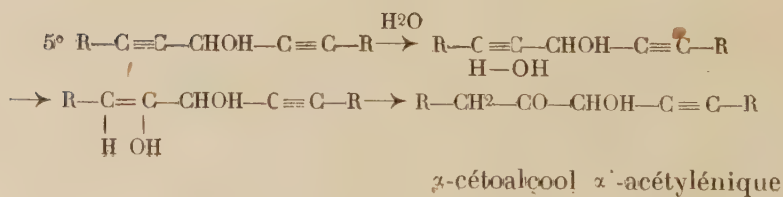
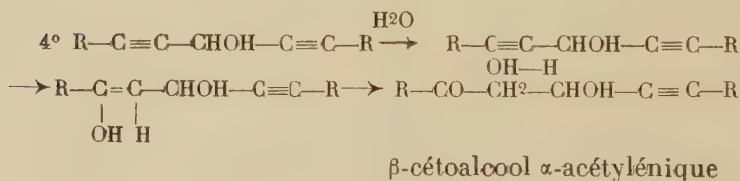
B. Hydratation

Partie théorique

Les alcools diacétyléniques, ayant deux triples liaisons, sont susceptibles de fixer deux molécules d'eau, sous l'influence des agents hydratants, tels que l'acide sulfurique, les sels de mercure, les alcalis, en donnant naissance à des alcools dicétoniques. Nous pouvons envisager les possibilités d'hydratation suivantes, avec deux molécules d'eau ;



S'il ne se fixe qu'une molécule d'eau, nous pourrons avoir les hydratations suivantes :



Nous avons d'abord essayé l'acide sulfurique dissous dans l'acide acétique (40 : 60), comme agent hydratant, sur le diphénéthynylcarbinol. Ce dernier brunit au premier contact avec le réactif, et, après huit heures d'agitation, il donne des résines lorsqu'il est dilué par de l'eau. Donc, l'acide sulfurique est un réactif trop fort pour les alcools diacétyléniques, composés très délicats. Un essai avec l'acide sulfurique plus dilué par l'acide acétique n'a pas donné de résultat.

Ensuite, nous avons essayé avec le bichlorure de mercure alcoolique, à 20 %. Les alcools diacétyléniques ont donné, après action de ce réactif pendant quelques heures, en agitant constamment, des précipités presque incolores. Il convient de noter que les alcools diacétyléniques ne fixent qu'une molécule de bichlorure de mercure, ainsi que nous l'ont montré les dosages de chlore sur trois combinaisons chloromercuriques du diheptynycarbinol, du diphénéthynylcarbinol et du di(métaxylyléthynyl)carbinol. Un essai avec le même réactif sur le diphénéthynylcarbinol en chauffant à l'ébullition de l'alcool ne nous a pas donné un meilleur résultat.

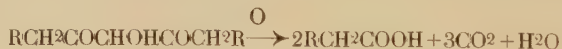
Pour obtenir les produits d'hydratation, nous avons hydrolysé ces combinaisons chloromercuriques par de l'acide chlorhydrique, à 15 %, à l'ébullition et, seule, celle du diphénéthynylcarbinol nous a donné l'alcool monocétonique acétylénique prévu : $C_6H_5COCH_2CHOHC \equiv C - C_6H_5$. Les deux autres ont donné des résines incristallisables. L'acide chlorhydrique ne paraît pas un bon agent hydrolysant des combinaisons chloromercuriques ; nous avons toujours observé, en effet, la présence du mercure au fond du ballon ; ceci prouve qu'il y a eu

une réduction. Un essai avec l'acide oxalique, généralement considéré comme un stabilisateur, n'a fourni aucun résultat.

La position du groupe carbonyle de l'alcool cétonique acétylénique a été déterminée en β par rapport au groupe hydroxyle en utilisant l'oxydation permanganique. Elle n'a donné que l'acide benzoïque de la façon suivante :



Moureu et Delange (37) ont hydraté des acides acétyléniques en acides cétoniques, avec de bons rendements, au moyen de la potasse alcoolique (à 12 %), en chauffant à l'ébullition, pendant 12 heures. Nous avons pensé que ce réactif peut agir mieux que l'acide sulfurique et le bichlorure de mercure et qu'il pourrait nous donner le carbinol dicétonique en hydratant les deux triples liaisons. Des expériences sur le diphénéthynylcarbinol et le di(métaxylyléthynyl)carbinol ont montré que notre hypothèse est légitime, puisque nous avons obtenu les alcools α - α' -dicétoniques correspondants, selon l'équation 3 (page 56). Les deux groupes carbonyle sont, de part et d'autre, en α_2 par rapport au groupe hydroxyle. Une oxydation permanganique nous a donné, en effet, l'acide phénylacétique ou l'acide métaxylylacétique :



D'ailleurs, les deux carbonyles, en α , de l'hydroxyle, exaltent l'acidité de ce dernier, de telle sorte que l'alcool α - α' -dicétonique est soluble dans la potasse.

(37) C. R. 1900, t. 132, p. 1121.

Partie expérimentale

Essai d'hydratation du diphénylthynylcarbinol par le mélange acéto-sulfurique :

10 gr. de diphénylthynylcarbinol, dissous dans un mélange de 30 gr. d'acide sulfurique et 20 gr. d'acide acétique, sont agités pendant 8 heures. La liqueur brunie, au début, et, à la fin, devient presque noire. En jetant dans l'eau glacée, il se précipite un goudron noir.

Nous avons essayé, ensuite, avec un mélange de 15 gr. d'acide sulfurique et 45 gr. d'acide acétique sur 10 gr. de diphénylthynylcarbinol, le liquide n'a pas changé de couleur et l'alcool est récupéré, après décomposition par l'eau glacée. Il n'y a, donc, pas eu d'action.

Hydratation des alcools 1-1'-diacétyléniques au moyen de bichlorure de mercure :

1° 10 gr. de diheptynylcarbinol sont ajoutés à 100 cc. de solution alcoolique de bichlorure de mercure à 20 %, et on agite pendant 8 heures. Des précipités blancs se forment. On les filtre, et on les lave d'abord avec de petites quantités d'alcool, pour éliminer l'alcool diacétylénique n'ayant pas réagi, puis avec de l'eau distillée, pour dissoudre le bichlorure de mercure, et on sèche dans le vide, à la température ordinaire. On a obtenu ainsi 12 gr. 5 de la combinaison chloromercurique du diheptynylcarbinol.

Analyse : substance = 0 gr. 2534 ; AgCl = 0 gr. 1466, Cl = 14,3 %. — Calculé pour $C_{15}H_{24}OHgCl_2$, Cl = 14,42 %.

6 gr. de la combinaison chloromercurique du diheptynylcarbinol sont chauffés à reflux avec de l'acide chlorhydrique à 15 %, pendant 4 heures. Il se

dépose une quantité importante de mercure au fond du ballon.

Après avoir décanté la partie liquide, le solide refroidi est épuisé par de l'éther, à maintes reprises. L'éther étant chassé, on n'obtient qu'une résine incristallisable.

Dans une autre expérience, 6 gr. de la même combinaison chloromercurique sont chauffés avec de l'acide oxalique à 20 %, à reflux, pendant 4 heures. Le précipité devient vert. On épuise le solide et on n'a rien trouvé. L'hydrolyse n'a pas eu lieu.

2° De la même manière, nous avons fait réagir 10 gr. de diphénéthynylcarbinol avec 100 cc. de solution alcoolique de bichlorure de mercure, à 20 %, et nous avons obtenu 12 gr. d'un précipité jaunâtre.

Analyse : substance = 0 gr. 2417 ; AgCl = 0 gr. 1422 ; Cl = 14,6 %. — Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O HgCl}_2$, Cl = 13,90 %

10 gr. de ce précipité sont traités par de l'acide chlorhydrique à 15 %, en chauffant pendant 4 heures, il se produit une légère réduction. Après refroidissement, le solide est épuisé par de l'éther, puis traité de nouveau par l'acide chlorhydrique, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il n'y ait presque plus de solide. Les épuisements étherés sont réunis et distillés. Il reste un résidu noirâtre dans le ballon à distiller. Après plusieurs cristallisations, dans la ligroïne, nous avons obtenu 3 gr. 5 d'un produit jaunâtre cristallisant en aiguilles, fondant à 96°-97°. Il ne précipite le bichlorure de mercure alcoolique qu'après une dizaine de jours de repos.

Analyse : substance = 0 gr. 2035 ; CO_2 = 0 gr. 6054 ; H_2O = 0 gr. 1048,

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{14}O_2$
C %	81,1	81,59
H %	5,7	5,60

1 gr. de ce produit est oxydé, à chaud, par du permanganate de potasse acide, à 6 %. Nous avons trouvé 0 gr. 5 d'acide benzoïque et nous n'avons pas trouvé l'acide phénylacétique. Donc, le carbonyle est en position β , par rapport à l'hydroxyle, et le produit a pour constitution :



Nous avons essayé de préparer la semicarbazone du cétoalcool acétylénique, en le chauffant avec la semicarbazide libre dans l'acide acétique, nous n'avons rien obtenu. Il semble que le radical phényle contigu à la fonction cétonique empêche la formation de la semicarbazone (38).

3° De la même manière, nous avons traité 10 gr. de di(métaxylyléthynyl)carbinol par 100 cc. de bichlorure de mercure alcoolique, à 20 %, et nous avons obtenu 15 gr. de précipité jaunâtre.

Analyse : substance = 0 gr. 1655 ; AgCl = 0 gr. 0825 ; Cl = 12,3 %. — Calculé pour $C_{21}H_{20}O$ $HgCl_2$, Cl = 12,64 %.

Comme celle du diheptynylcarbinol, cette combinaison n'a pas donné le céto-alcool acétylénique en l'hydrolysant par l'acide chlorhydrique dilué, ou l'acide oxalique.

(38) MEYER : Analyse et détermination de la constitution des composés organiques, p. 816.

Hydratation du diphénéthynylcarbinol par le bichlorure de mercure, à chaud :

5 gr. de diphénéthynylcarbinol sont chauffés avec 50 cc. de bichlorure de mercure alcoolique, à 20 %, à reflux, pendant une heure ; il se forme un précipité jaune, tandis que le liquide brunit. On refroidit et on filtre, lave à l'alcool, à l'eau, et sèche. On a obtenu 5 gr. environ de substance. L'hydrolyse par l'acide chlorhydrique, à 15 %, donne un produit qui fond à 96°-97°. Un mélange de ce produit et du céto-alcool acétylénique décrit à la page 61, fondu préalablement, fond encore à 96°-97°. Il s'agit, donc, du même produit ; l'hydratation à chaud ne fixe, aussi, qu'une seule molécule d'eau sur le carbinol diacétylénique, comme à froid.

Hydratation des alcools diacétyléniques par la potasse alcoolique :

1° Selon le procédé de Moureu et Delange, nous avons traité 10 gr. de diphénéthynylcarbinol par 120 cc. de potasse alcoolique, à 12 %, en chauffant à reflux, pendant 12 heures. Après refroidissement, le liquide est dilué dans trois fois son volume d'eau ; il précipite une matière brune pulvérulente, en quantité abondante. Ce précipité n'est soluble dans aucun dissolvant organique. Après filtration et séchage, il se présente sous la forme d'une poudre brune qui se décompose par la chaleur ; en la portant dans la flamme, elle brûle difficilement, en laissant des particules de charbon sur la spatule. C'est probablement un produit de résinification. Cependant, lorsque nous avons neutralisé le filtrat rouge par de l'acide chlorhydrique dilué, nous avons obtenu un précipité jaune. Filtré et dissous dans la potasse aqueuse,

ce produit donne une solution rougeâtre, précipitable, à nouveau, par l'acide chlorhydrique. Par cristallisation dans la ligroïne, on obtient 3 gr. 5 d'un produit jaune microcristallin, fondant à 131°.

Analyse : substance = 0 gr. 2440 ; CO² = 0 gr. 6820 ; H²O = 0 gr. 1200.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ¹⁶ O ³
C %.....	76,2°	76,12
H %.....	5,5	5,97

Une oxydation permanganique acide de ce produit nous a donné seulement l'acide phénylacétique qui fond à 76°, et non pas l'acide benzoïque. Par conséquent, il s'agit bien de l'alcool α - α' -dicétonique :



2° Comme précédemment, nous avons traité 6 gr. de di(métaxylyléthynyl)carbinol par 80 cc. de potasse alcoolique, à 12 %, à la température de 80°, pendant 12 heures. Le liquide est alors jeté dans 200 cc. d'eau, il se forme des gouttelettes brunes de résine qui tombent au fond du vase. On le décante et on ajoute de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité. On le filtre et on le purifie en le dissolvant d'abord dans la potasse et en précipitant par l'acide. On fait cristalliser dans la ligroïne. On a obtenu 2 gr. de cristaux jaunes, fondant à 180°.

Analyse : substance = 0 gr. 2356 ; CO² = 0 gr. 6690 ; H²O = 0 gr. 1265.

	Trouvé	Calculé pour C ²¹ H ²⁴ O ³
C %.....	77,5	77,78
H %.....	7,7	7,41

Une oxydation permanganique acide de ce produit nous a donné l'acide métaxylylacétique fondant à 102°.

Notre produit a donc pour constitution :



C'est le diméthaxylyl-1-5 pentanol-3 dione-2-4.

La solubilité des alcools dicétoniques dans la potasse est probablement due aux deux carbonyles placés tous deux en position α de l'hydroxyle qui, de ce fait, est devenu acide. Remarquons que ce n'est pas l'hydrogène directement lié au carbone dans CHOH qui est acide parce que ces produits ne réagissent pas comme les β -dicétones, vis-à-vis à l'acétate de cuivre. Dans les derniers, un des deux hydrogènes, liés au carbone entre les deux carbonyles, est acide lorsqu'une des carbonyles s'énolise ; tandis que, dans les alcools α - α' -dicétoniques, un hydrogène est substitué par OH , c'est l'hydrogène d'hydroxyle qui prend l'acidité.

C. — Hydrogénation

Partie théorique

Le palladium colloïdal a été employé, dès 1905, par Paal et ses collaborateurs (39), comme catalyseur d'hydrogénation à froid. Ce n'est que plus tard, en 1912, que Kehler et Schwartz (40) ont montré que ce catalyseur hydrogène aisément les composés acétyléniques en composés éthyléniques. Il suffit pour cela de faire passer

(39) Berichte 1905, t. 38, p. 1394 ; Berichte 1908, t. 41, p. 2273.

(40) Ber. 1912, t. 45, p. 1946.

exactement deux atomes d'hydrogène pour une triple liaison. Dans les mêmes conditions, le platine colloïdal conduit directement au composé saturé.

Tout récemment, Bourguel (41) a fait, sur ce sujet, une étude très approfondie. Cet auteur n'opérait pas en milieu homogène comme les chimistes allemands, il a réalisé l'hydrogénation dans un milieu hétérogène à deux phases liquides non miscibles : la phase organique à réduire et la phase aqueuse, contenant le catalyseur supporté par l'amidon colloïdal. Il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Dans l'hydrogénation catalytique, à l'aide du palladium colloïdal, à froid, il y a trois étapes distinctes : la formation d'une combinaison labile palladium-hydrogène ; la formation d'une deuxième combinaison palladium-hydrogène-molécule organique ; et la décomposition de la deuxième combinaison en palladium et molécule hydrogénée.

2° L'hydrogénation a lieu pour donner intégralement le dérivé éthylénique avant de commencer la saturation de ce dernier. Bourguel a fait ses expériences sur les hydrocarbures acétyléniques vrais.

Nous avons pensé que nos alcools diacétyléniques pourraient être hydrogénés, en répétant les expériences précédentes, en alcools diéthyléniques, corps très intéressants à étudier. Nous avons préparé le catalyseur et fait l'opération, comme Bourguel, sur le di(paracrésyléthynyl)carbinol et nous avons obtenu un alcool éthylénique-acétylénique, un alcool monoéthylénique et un

(41) Bull. 1927, t. 41, p. 1443 ; Bull. 1931, t. 49, p. 897.

alcool saturé. Le catalyseur est donc un peu trop actif pour les alcools diacétyléniques. L'alcool est si solidement soudé à l'hydrure de palladium qu'aussitôt que la combinaison palladium-hydrogène-molécule acétylénique s'est décomposée, il se forme, tout de suite, une combinaison palladium-hydrogène-molécule éthylénique, qui donne naissance au composé saturé, avant que tout l'alcool diacétylénique soit réduit en alcool diéthylénique. En outre, l'hydrogénation des deux triples liaisons ne s'est pas faite en même temps. Ceci explique l'existence de l'alcool éthylénique-acétylénique et de l'alcool monoéthylénique. Comme les deux triples liaisons sont très proches de la fonction alcool, le catalyseur qui est solidement soudé à celle-ci, a une très grande affinité pour ces fonctions, l'hydrogénation est trop rapide et l'alcool diéthylénique ne peut être obtenu.

Partie expérimentale

Préparation du catalyseur : 10 gr. d'amidon, délayés dans l'eau froide, sont dilués avec 500 cc. d'eau bouillante. On ajoute 0 gr. 25 de palladium à l'état de chloropalladite de sodium, puis une solution de soude pour neutraliser l'hydracide qui prend naissance, et, enfin, une solution diluée d'hydrate d'hydrazine. La réduction est instantanée, on obtient une solution d'un noir intense que l'on dialyse pendant 10 jours, en changeant l'eau deux fois par jour. La fin de la dialyse est reconnue au moyen du nitrate d'argent. Cette solution contient 0 mg. 5 de Pd par cc.

Hydrogénation du di(paracrésyléthynyl)carbinol : 10 gr.

de di(paracrésyléthynyl)carbinol, dissous dans 50 gr. d'acétate d'éthyle pur, contenus dans un ballon clos (après élimination de l'air) sont mélangés avec 60 cc. de la solution de palladium précédente. Puis, on fait passer lentement (une bulle par seconde) 1.800 cc. d'hydrogène, en agitant l'appareil constamment. L'hydrogénation terminée, le mélange est transféré dans un entonnoir à décanter. On lave le ballon avec un peu d'éther et on ajoute encore de l'éther dans l'entonnoir. On décante la couche inférieure qui contient le palladium en suspension dans la solution aqueuse d'amidon et on l'épuise, à plusieurs reprises, avec de l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et distillées. On fait cristalliser le résidu de cette distillation dans la ligroïne, à -10° , on obtient ainsi un mélange de deux sortes de cristaux blancs que l'on arrive à séparer en deux corps bien distincts, par plusieurs cristallisations dans la ligroïne, à la température ordinaire : l'un (I) qui est peu soluble dans la ligroïne, cristallise en longues aiguilles blanches et fond à 96° ; l'autre (II) qui est assez soluble dans le même solvant, à chaud, cristallise en cristaux très fins, semblables à des fibres de coton, et fond à 94° . En outre, en distillant le résidu huileux qui n'est pas cristallisé, on obtient 1 gr. 5 d'un liquide brunâtre (III) qui bout à 180° - 182° , sous 4 mm. Celui-ci, exposé à la lumière, se transforme, à la longue, en cristaux blancs qui fondent à 93° (IV).

Analyse du produit (I) : substance = 0 gr. 1020 ; CO_2 = 0 gr. 3195 ; H_2O = 0 gr. 0850.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}$
C %.....	85,4	85,07
H %.....	9,3	9,96

Le produit (I) ne fixe pas le brome et ne donne pas de précipité avec le bichlorure de mercure alcoolique, même après contact prolongé. Ce produit, soumis, à nouveau, à l'hydrogénation, n'est pas modifié. Un mélange fondu de celui-ci avec le produit (I) fond encore à 96°. Il s'agit donc bien du composé saturé : le diparacrésyl-1-5 pentanol-3, $(\text{CH}_3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}_2\text{CH}_2)^2\text{CHOH}$.

Analyse du produit (II) : substance = 0 gr. 1015 ; CO_2 = 0 gr. 3240 ; H_2O = 0 gr. 0635.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}$
C %.....	87,1	87,02
H %.....	7,0	6,87

Fixation du brome : substance = 0 gr. 0750 ; Br_2 (à 0,0145 gr par cc). = 4,98 cc.; Br. fixé = 3,15 atomes.

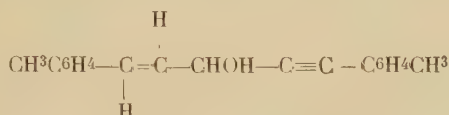
Le dosage est fait en introduisant une quantité connue de brome titré, en solution chloroformique, dans la substance, dissoute dans un peu de chloroforme, et titrant immédiatement l'excès de brome par l'hyposulfite. Le produit fixe moins le brome que l'alcool diacétylénique : 3,15 atomes au lieu de 4 atomes. (Voir plus loin, page 70). Nous allons voir que les alcools diacétyléniques fixent instantanément 4 atomes de brome et n'en fixent pas davantage en laissant reposer plus longtemps.

Le produit dissous dans une solution alcoolique de bichlorure de mercure, à 20 %, donne, après une dizaine de jours de repos, une petite quantité de précipité. Donc, il ne réagit pas comme l'alcool diacétylénique.

De tous ces faits, on peut conclure qu'il a pour constitution : $\text{CH}_3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{CC}^6\text{H}^4\text{CH}_3$, c'est le diparacrésyl-1-5 pentène-1-4 ol-3. Il est difficile de

déterminer la stéréoisomérisie éthylénique de ce corps.
par suite de la faible quantité dont nous disposons.

Cependant, par comparaison avec les travaux de Strauss (42), le point de fusion ne changeant pas par longue exposition à la lumière, il s'agit probablement du composé *trans* :



Analyse du liquide (III) : substance = 0 gr. 1235 ;
CO² = 0 gr. 3890 ; H²O = 0 gr. 0950.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O
C %.....	85,9	85,71
H %.....	8,6	8,27

Fixation du brome : substance = 0 gr. 0960 ; Br² (à 0,0145 gr. par cc.) = 1,27 cc. : Br fixé = 0,64 atome.

Le produit réagit comme l'alcool monoéthylénique puisqu'il fixe difficilement un atome de brome et ne fixe pas le bichlorure de mercure alcoolique.

Par analogie avec des composés éthyléniques étudiés par Straus, le corps est probablement le *cis*-diparaacrétyl-1-5 penténol-1-3, puisqu'il n'est pas stable à la lumière qui le transforme en un isomère cristallisé, vraisemblablement l'isomère *trans*. Donc, il a pour formule :

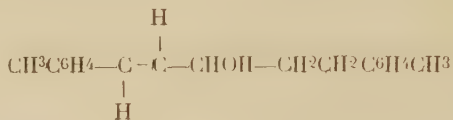


Analyse du produit (IV) : substance = 0 gr. 1020 ;
CO² = 0 gr. 3198 ; H²O = 0 gr. 0775.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ²² O
C %.....	85,5	85,71
H %.....	8,4	8,27

(42) Ann. 1905, t. 342, p. 201-260.

Le corps (IV) a bien la même composition que le corps (III) ; c'est donc probablement le *trans*-diparacressyl-1-5 penténol-1-3 :



D.— Action du brome

Les alcools diacétyléniques sont susceptibles, théoriquement, de fixer 4 ou 8 atomes de brome suivant qu'il y a fixation de 2 ou 4 atomes de brome sur chaque triple liaison.

Nous avons fait d'abord un dosage de brome fixé sur le diphénéthynylcarbinol et constaté qu'il fixe 4 atomes de brome instantanément et pas davantage après 8 heures de contact.

Substance = 0 gr. 1245 ; Br² (0,0145 gr. par cc.) = 12,20 cc. : Br fixé = 4,1 atomes.

Préparation du dérivé bromé : Nous avons traité 5 gr. de diphénéthynylcarbinol, dissous dans 20 cc. de chloroforme, par une solution chloroformique de Br², à 20 %, jusqu'à ce que la coloration rouge persiste. L'opération est réalisée en refroidissant dans la glace. Lorsque l'addition est finie, on laisse reposer pendant 10 minutes, puis on chasse, dans le vide, le dissolvant et le brome en excès ; il reste alors un résidu huileux jau-

nâtre. On extrait le produit à la ligroïne et on le fait cristalliser en refroidissant dans la glace mélangée du sel marin. Dans ces conditions, il se forme un solide incolore qui fond déjà quand la température atteint 20°, seulement. On le dissout dans le chloroforme et on l'abandonne à l'abri de la lumière. On n'a pu obtenir de cristallisation, à la température ordinaire.

Analyse : substance = 0 gr. 1530 ; AgBr = 0 gr. 2075, Br % = 57,74. — Calculé pour $C^{17}H^{13}OBr^4$, Br % = 57,97.

Il s'agit bien du tétrabromure du diphénéthynylcarbinol ; il ne cristallise pas, parce qu'il est constitué, sans doute, par un mélange d'isomères stéréochimiques. Ce produit, dissous dans le bichlorure de mercure alcoolique, à 20 %, pendant plusieurs jours, ne donne pas de précipité, ceci semble prouver qu'il n'y a plus de triple liaison dans la nouvelle molécule. La formule de cette substance serait donc la suivante :



Ce serait le diphényl-1-5 tétrabrom-1-2-4-5 penta-diène-1-4 ol-3.

E. — Action de l'acide bromhydrique

La réaction peut avoir lieu, théoriquement, dans deux sens ; il peut y avoir, soit éthérification de la fonction alcool, soit fixation de l'acide halogéné sur les triples liaisons, soit les deux, à la fois,

Essai d'action de l'acide bromhydrique sur le dipentynylcarbinol, en chauffant peu de temps :

Nous avons traité 5 gr. de dipentynylcarbinol par 20 cc. d'acide bromhydrique bouillant à point fixe (127°), en chauffant pendant 10 minutes à l'ébullition. Le produit devient brun sombre. Le tout est versé dans l'eau, la substance tombe au fond du vase. On ajoute de l'éther, décante, lave à l'eau carbonatée, dessèche et distille. On obtient ainsi 2 gr. de produit bouillant à 127° - 128° , sous 25 mm. Le dosage du brome montre qu'il est identique à l'éther bromhydrique du dipentynylcarbinol que nous avons préparé au moyen du tribromure de phosphore (page 75). A la distillation, il passe aussi 1 gramme 5 d'un produit jaune distillant à 170° - 175° , sous 25 mm., noircissant à l'air et à la lumière. Sa densité est de $d_4^{25} = 1,4143$, son dosage de brome montre que ce pourrait être un produit de la fixation de 2 HBr sur les deux triples liaisons ou celui résultant de l'étherification et de la fixation de HBr sur une triple liaison. Pour le déterminer, il faut faire un dosage d'OH, dont la présence montrera que le produit est le premier et dont l'absence montrera qu'il est le dernier. Nous n'avons pu le faire à cause de la résinification du produit.

Dosage du produit bouillant à 127° - 128° , sous 25 mm..

Substance = 0 gr. 2350 ; AgBr = 0 gr. 1950, Br % = 35,3. — Calculé pour $C_{11}H_{15}Br$, Br % = 35,24.

Dosage du produit bouillant à 170° - 175° , sous 25 mm..

Substance = 0 gr. 3383 ; AgBr = 0 gr. 3850, Br % 48,5. — Calculé pour $C_{11}H_{18}OBr_2$, Br % = 49,1, et pour $C_{11}H_{16}Br_2$, Br % = 51,96.

Essai d'action de l'acide bromhydrique sur le dipentynylcarbinol, par chauffage prolongé :

3 gr. de dipentynylcarbinol, mélangés à 50 cc. d'acide bromhydrique bouillant à point fixe, sont chauffés à reflux pendant trois heures. De cette manière, nous n'avons obtenu que le produit bouillant à 175° - 180° , sous 25 mm., et une petite portion qui bout plus haut. Un dosage de brome montre que c'est le même que nous avons obtenu dans l'opération précédente.

Dosage de brome dans le produit bouillant à 175° - 180° , sous 25 mm. :

Substance = 0 gr. 2025 ; AgBr = 0 gr. 2240 ; Br % = 47,1. — Calculé pour $C_{11}H_{18}OBr_2$, Br % = 49,08 et pour $C_{11}H_{16}Br_2$, Br % = 51,96.

Essai de réaction de l'acide bromhydrique, additionné d'acide acétique, sur le dipentynylcarbinol :

3 gr. de dipentynylcarbinol sont chauffés pendant une heure avec un mélange de 10 gr. d'acide bromhydrique bouillant à point fixe et 30 gr. d'acide acétique. Cet essai n'a donné aucun résultat. La matière se résinifie en essayant de la distiller.

CHAPITRE III

Etude de la fonction alcool des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques

Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu, par ozonisation de l'alcool diacétylénique, un acide du type $R-COOH$ et l'acide tartrique. En outre, par dosage d'OH à l'aide de l'organozincique, réactif spécifique des hydroxyles alcooliques et acides, nous avons trouvé un indice d'OH voisin de la théorie. Ces résultats s'accordent bien avec la formule $(RC\equiv C)^2CHOH$.

A. — Indice d'OH des alcools diacétyléniques

Nous avons déterminé l'indice d'OH des alcools diacétyléniques par le zinc-éthyle en solution étherée (43).

(43) Le dosage d'OH est fait par la méthode de TSCHUGAEFF et ZEREWITINOFF (Ber. 1907, t. 40, p. 2023) en employant le zinc-éthyle, en solution étherée, qui ne réagit que sur les acides et les alcools (Bull. 1923, t. 33, p. 1414). On obtient l'indice d'OH par les équations :

$$Vo = Vt \frac{H-(F+f)}{760} \cdot \frac{273}{273+t} ; \quad OH \% = \frac{Vo - 17 \cdot 100}{22400 - S}$$

Vo = volume d'éthane à 0° ; Vt = volume d'éthane observé à t ;
 H = pression atmosphérique ; F = tension de vapeur d'éther à t ;
 f = tension de vapeur d'eau à t ; t = température du thermostat ;
 S = substance mise en œuvre,

Indice d'OH d'un alcool diacétylénique aliphatique, le diundécynylcarbinol :

Substance = 0 gr. 3489 ; $t = 15^{\circ}\text{C}$; $H = 748$ mm. ; $F = 360,7$ mm. ; $f = 12,7$ mm. ; $Vt = 52$ cc., OH % = 5,3. — Calculé pour $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}$, OH % = 5,12.

Indice d'OH d'un alcool diacétylénique aromatique, le di(métaxylyléthyne)carbinol.

Substance = 0 gr. 2422 ; $t = 20^{\circ}\text{C}$; $H = 748$ mm. ; $F = 442,2$ mm. ; $f = 17,4$ mm. ; $Vt = 52,5$ cc., OH % = 5,8. — Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}$, OH % = 5,90.

B. — Ethérification

Nous avons étudié, d'une part, l'éthérification des alcools diacétyléniques en bromure, chlorure, acétate et benzoate et, d'autre part, l'obtention de l'éther-oxyde.

Enfin, nous avons étudié la transformation de l'alcool en diphenyluréthane.

Ethérification du dipentynylcarbinol par PBr_3 :

7 gr. de dipentynylcarbinol, dissous dans 50 cc. d'éther anhydre, sont traités dans un ballon par 5 gr. de PBr_3 , mélangés de 20 cc. d'éther anhydre, en présence de 2 gr. de pyridine et en chauffant, au bain-marie, pendant 5 minutes. Il se sépare une couche huileuse jaune, au fond du ballon. On décompose par de la glace, extrait à l'éther, lave à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau distillée, dessèche et distille. On a ainsi obtenu 2 gr., environ, d'un produit qui brunit très vite à la lumière et à l'air et bout à $126^{\circ}\text{--}127^{\circ}$, sous 21 mm.

Analyse : substance = 0 gr. 4950 ; AgBr = 0 gr. 4175 ;
Br % = 35,9. — Calculé pour $C_{11}H_{15}Br$, Br % = 35,24.

Constantes physiques :

$$d_4^{18} = 1,1657 ; n_D^{18} = 1,49170$$

$$R_m \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvée.....} & 56,49 \\ \text{Calculée.....} & 56,40 \end{array} \right.$$

C'est donc bien l'éther bromhydrique du dipentynyl-carbinol de formule $(C_3H_7C \equiv C)_2CHBr$.

Ethérification par $SOCl_2$, en présence de pyridine :

10 gr. de diheptynylcarbinol sont mélangés avec 30 gr. d'éther anhydre et 5 gr. de pyridine dans un ballon relié à un réfrigérant ascendant et portant une boule à brome. Sur ce mélange, on fait tomber, goutte à goutte, 5 gr. 5 de $SOCl_2$ dissous dans 10 gr. d'éther anhydre. On observe la formation d'un précipité blanc, en même temps que le liquide prend une teinte brune. Il se dégage SO_2 . La réaction est terminée par un chauffage, au bain-marie, pendant 5 minutes ; le mélange brunit davantage. On décompose par de la glace, lave à l'eau distillée pour éliminer une partie de la pyridine et de l'acide sulfureux, puis à l'eau bicarbonatée pour éliminer les dernières traces d'acidité. On reprend ensuite à l'eau acidulée par HCl, pour éliminer la pyridine et enfin à l'eau distillée, puis on dessèche et distille. On a obtenu ainsi 5 gr. d'éther chlorhydrique du diheptynylcarbinol, qui est un produit incolore, se troublant un peu à l'air et à la lumière et bouillant à 130° - 133° , sous 5 mm. Le rendement est de 45 %.

Analyse : substance = 0 gr. 1736 ; AgCl = 0 gr. 1057 ;
Cl % 15,1. — Calculé pour $C_{15}H_{23}Cl$, Cl % = 14,88.

Constantes physiques :

$$d_4^{19} = 0,9237 ; n_D^{19} = 1,48477$$

$$R_m = 73,76 \text{ — Calculée pour } C^{15}H^{23}Cl, R_m = 71,89$$

Ethérification par le chlorure d'acétyle :

8 gr. de dioctynylcarbinol, dissous dans 30 cc. d'éther anhydre, sont mélangés à 10 gr. de pyridine et traités par 2 gr. 5 de chlorure d'acétyle dilués dans l'éther anhydre. La réaction est terminée après un chauffage de 10 minutes. Il se forme un précipité jaune. On décompose par de la glace, extrait à l'éther, décante, lave à l'eau distillée, à l'eau bicarbonatée, enfin une dernière fois à l'eau distillée, dessèche et distille. On obtient de cette façon 8 gr. d'acétate de dioctynylcarbinol qui est un produit jaunâtre bouillant à 188°-189°, sous 8 mm.

Analyse: substance = 0 gr. 2035; CO² = 0 gr. 5840 ; H²O = 0 gr. 1805.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ³⁰ O ²
C %.....	78,3	78,62
H %.....	10 2	10,35

Constantes physiques :

$$d_4^{26} = 0,8855 ; n_D^{26} = 1,46692$$

$$R_m = 87,09 \text{ — } R_m \text{ calculée pour } C^{19}H^{30}O^2, = 87,06$$

Ethérification par le chlorure de benzoyle :

4 gr. de diphénéthynylcarbinol, dissous dans 30 cc. d'éther anhydre et additionnés de 2 gr. de pyridine, sont traités par 2 gr. de chlorure de benzoyle, il se forme un précipité blanc et la réaction est achevée après un chauffage de 10 minutes au bain-marie. On décante la partie liquide et on la lave à l'eau distillée, puis à l'eau acidulée pour éliminer la pyridine, à l'eau bicarbonatée, enfin à

l'eau distillée ; ensuite, on dessèche et on distille l'éther. Il reste un résidu huileux incristallisable.

Transformation du di(paracrésyléthynyl)carbinol en diphényluréthane :

5 gr. de di(paracrésyléthynyl)carbinol, dissous dans 16 gr. de pyridine et additionnés de 4 gr. 5 de chlorure de diphénylcarbamyle, sont chauffés dans un bain d'eau bouillante, avec un tube ascendant, pendant quatre heures. On verse le liquide dans l'eau, en agitant ; il se dépose un précipité que l'on filtre, dessèche et fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi 1 gr. de diphényluréthane du di(paracrésyléthynyl)carbinol, qui cristallise en cristaux fins et fond à 151°.

Analyse : substance = 0 gr. 2035 ; CO₂ = 0 gr. 6277 ; H₂O = 0 gr. 1005.

	Trouvé	Calculé pour C ₂₂ H ₂₅ O ₂ N
C %.....	84,1	84,40
H %.....	5,5	5,50

Dosage d'azole (Kjeldahl) :

Substance = 0 gr. 5040 ; H₂SO₄ N/10 = 10,80 cc.,
 Trouvé : N % = 3,0. — Calculé pour C₂₂H₂₅O₂N,
 N % = 3,08.

Formation de l'éther-oxyde du dioctynylcarbinol :

On fait réagir 10 gr. de dioctynylcarbinol, dilués par de l'éther anhydre, sur 3 gr. d'amidure de sodium bien pulvérisé dans le même solvant. Il se forme une solution rougeâtre. La réaction est terminée par chauffage au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'ammoniac. On chasse une partie de l'éther, ajoute

25 gr. de benzène et 5 gr. de bromure d'éthyle et on chauffe pendant 4 heures, au bain-marie. La liqueur devient brune et un précipité gris se dépose au fond du ballon. On jette le tout dans de l'eau glacée. On constate que la réaction de l'amidure de sodium n'a plus lieu. On ajoute de l'éther, décante, lave à l'eau acidulée, puis à l'eau distillée, dessèche et distille. Nous avons obtenu un produit liquide brunâtre, bouillant à 165°-166°, sous 6 mm.

Analyse: substance = 0 gr. 2350 ; CO₂ = 0 gr. 7095 ; H₂O = 0 gr. 2530.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁹ H ³² O
C %.....	82,3	82,61
H %.....	11,8	11,59

Constantes physiques :

$$d_4^{22} = 0,8600 ; n_D^{22} = 1,46444$$

Rm	{	Trouvée.....	88,63
		Calculée.....	87,03

Il s'agit, donc, bien de l'éther oxyde éthylique du di-octynylcarbinol ayant la formule (C⁸H¹³C≡C)²CHOC²H⁵. C'est l'éthoxy-9 heptadécadiyne-7-10.

C.— Oxydation des carbinols en cétones diacétyléniques

Les alcools secondaires diacétyléniques ne résistent pas aux oxydants énergiques : le permanganate, l'acide nitrique, etc., parce que ces derniers oxydent la fonction alcoolique et coupent, en même temps, la molécule aux deux triples liaisons. Mais par un oxydant modéré, les

alcools secondaires diacétyléniques peuvent être transformés en cétones diacétyléniques, sans toucher aux triples liaisons. Dupont (44) a réalisé cette oxydation sur les alcools secondaires monoacétyléniques en employant l'acide chromique en solution acétique. Dans la série aromatique, le rendement en cétone acétylénique atteint 80 %. Dans la série aliphatique, la méthode ne s'est pas montrée aussi bonne, l'oxydation va trop loin. Le mode opératoire consiste à faire tomber une solution acétique concentrée d'acide chromique dans une solution acétique saturée de l'alcool à oxyder, en refroidissant dans un bain d'eau froide, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction. Pour Dupont, l'oxydation s'arrête à la transformation en cétone. Nous avons essayé ce mode opératoire sur nos alcools diacétyléniques, corps plus délicats que les alcools monoacétyléniques. Pour les alcools de la série aromatique, nous avons obtenu la cétone diacétylénique et l'acide provenant de la coupure des deux triples liaisons. Pour ceux de la série aliphatique, nous avons trouvé un plus grand pourcentage de l'acide de coupure et très peu de cétone. La difficulté réside dans le fait que l'on ne sait pas bien à quel moment il faut arrêter l'oxydation pour éviter les produits de coupure. Nous avons pensé qu'il fallait modifier le mode opératoire précédent en traitant l'alcool diacétylénique par une quantité calculée d'acide chromique sous forme d'anhydride. L'anhydride chromique n'est jamais absolument anhydre et en le transférant de flacon en flacon pour le peser, il absorbe l'humidité de l'air, ce qui fait

(44) C. R. 1914, t. 158, p. 349 ; Bull. (4) 1914, t. 15, p. 604.

que la pesée n'est pas exacte. Nous avons pesé une quantité d'anhydride de 10 % supérieure à la quantité théorique en pesant d'abord le flacon, avec l'acide acétique et ajoutant l'anhydride aussi vite qu'il est possible. D'ailleurs, un excès d'acide chromique est nécessaire, parce que l'alcool bout toujours trop près de la cétone correspondante, et il vaut mieux éliminer la totalité de l'alcool par oxydation complète. S'il y a formation d'acide de coupure des triples liaisons, on s'en débarrasse bien par lavage à l'eau bicarbonatée. Ainsi, la distillation est beaucoup simplifiée. Nous avons essayé sur le dioctynylcarbinol et le diphényléthynylcarbinol et nous avons obtenu les cétones diacétyléniques correspondantes avec un rendement variant de 75 % à 90 %.

Par conséquent, le processus que nous préconisons conduit aux cétones aussi bien pour la série aliphatique que pour la série aromatique, avec de bons rendements.

Oxydation du dioctynylcarbinol : 5 gr. de dioctynylcarbinol, dissous dans 5 gr. d'acide acétique, sont traités par une solution acétique d'acide chromique contenant 0 gr. 74 de CrO_3 (théorie : 0 gr. 672) que l'on fait tomber peu à peu. Le milieu s'échauffe légèrement, devient trouble et laisse déposer une petite quantité d'un précipité noir. On jette dans trois fois son volume d'eau et une couche huileuse jaunâtre se sépare. On épuise par de l'éther à plusieurs reprises, décante, lave à l'eau pour éliminer la plus grande partie de l'acide acétique, dissous dans l'éther, puis à l'eau bicarbonatée (celle-ci décantée et neutralisée par l'acide chlorhydrique, donne une émulsion d'acide heptanoïque) et à l'eau distillée ; on sèche et distille. Nous avons obtenu 4 gr. 2 de diocty-

nylcétone, qui est un liquide jaunâtre et visqueux (plus visqueux que l'alcool correspondant), bouillant à 155°-158°, sous 5 mm. Elle est très peu soluble dans l'alcool.

Analyse : substance = 0 gr. 2175 ; CO² = 0 gr. 6590 ; H²O = 0 gr. 2116.

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁶ O
C %.....	82,6	82,93
H %.....	10,8	10,56

Constantes physiques :

$$d_4^{17} = 0,8869 ; n_D^{17} = 1,47608$$

R_m = 77,92 — Calculée pour C¹⁷H²⁶O, R_m = 76,75
3 gr. de dioctynylcétone sont dissous avec 2 gr. de semicarbazide dans 30 cc. d'acide acétique et sont chauffés, au bain-marie, pendant 4 heures. Il se forme des cristaux blancs fondant à 305° en se décomposant.

Analyse : substance = 0 gr. 2310 ; CO² = 0 gr. 6012 ; H² = 0 gr. 2012.

	Trouvé	Calculé pour C ¹³ H ²⁹ ON ³
C %.....	71,0	71,29
H %.....	9,7	9,57

Dosage d'azote : substance = gr. 2635 ; N/10 H²SO⁴ = 25,2 cc., Trouvé : N % = 13,7. — Calculé pour C¹⁸H²⁹ON³, N% = 13,86.

Oxydation du diphénéthynylcarbinol : 7 gr. de diphénéthynylcarbinol, dissous dans 25 gr. d'acide acétique, sont traités par 1 gr. 1 d'anhydride chromique (théorie : 1 gr.), dissous dans 30 gr. d'acide acétique cristallisable auquel on a ajouté une goutte d'eau.

En opérant comme nous l'avons déjà fait, nous avons trouvé une petite quantité d'acide benzoïque et 6 gr. 2 de diphénéthynylcétone qui cristallise, dans la ligroïne, en aiguilles jaunâtres, fondant à 64°-65°. En traitant

par le zinc-éthyle, il n'y a pas de dégagement gazeux. Le rendement atteint 90 %.

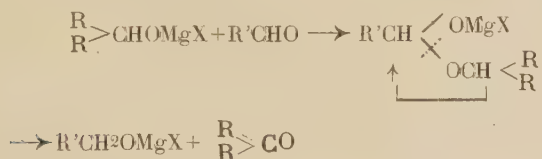
Analyse : substance = 0 gr. 2145 ; CO₂ = 0 gr. 6965 ; H₂O = 0 gr. 0853.

	Trouvé	Calculé pour C ₁₇ H ₁₀ O
C %	88,5	88,70
H %	4,42	4,35

C'est bien la cétone diacétylénique cherchée ; cependant 4 gr. de diphénéthynylcétone chauffés pendant 4 heures au bain-marie bouillant, avec 3 gr. de semicarbazide, dans 30 gr. d'acide acétique ne donnent pas, par refroidissement, ni par addition d'eau, la formation de semicarbazone.

D.— Action réductrice des alcoolates magnésiens diacétyléniques

Meerwein et Schmidt (45), puis Shankland (46), ont observé l'action réductrice des alcoolates magnésiens ordinaires, lorsqu'ils sont traités par un aldéhyde ou une cétone. Il se forme d'abord un complexe acétal, puis il y a une migration de H de la façon suivante :



(45) Lieb' Ann. 1925, t. 444, p. 221.

(46) Am. Ch. Soc., 1930, t. 52, p. 4973.

Il suffit de chauffer le mélange à l'ébullition dans le benzène pendant un quart d'heure à une heure.

Nous avons pensé que les alcoolates magnésiens diacétyléniques aient le pouvoir réducteur analogue à celui des alcoolates magnésiens ordinaires, en nous donnant les cétones diacétyléniques correspondantes. Nous avons essayé sur l'alcoolate magnésien du diheptynylcarbinol avec le benzaldéhyde en chauffant pendant une heure, puis pendant 20 minutes. Dans le premier essai, nous n'avons trouvé que de l'alcool benzylique et pas de cétone diacétylénique, ni d'alcool diacétylénique, mais des résines. La formation d'alcool benzylique et l'absence d'alcool diacétylénique montre que la réduction s'est bien faite; mais l'absence de cétone diacétylénique indique l'action condensante par l'alcoolate magnésien benzylique engendré de la première réaction.

Dans le second essai, en chauffant moins longtemps, nous avons trouvé le benzaldéhyde avec l'alcool benzylique et nous avons mis en évidence la formation de la cétone diacétylénique au moyen de sa semicarbazone, en traitant le liquide résidu de la distillation par le semicarbazide. Ceci nous montre que par un chauffage de 20 minutes, la réduction n'a pas été complète et que la condensation n'est pas commencée. En somme, la réduction d'un aldéhyde par l'alcoolate magnésien diacétylénique fonctionne aussi bien qu'avec les alcoolates magnésiens ordinaires; mais la cétone engendrée est un corps peu stable, il y a condensation. Pour préparer les cétones diacétyléniques en partant des alcools correspondants, nous recommandons donc l'oxydation chimique en solution acétique, qui nous a donné des résultats très satisfaisants.

ACTION DE L'ALCOOLATE MAGNÉSIEEN DE DIHEPTYNYLCARBINOL
SUR LE BENZOLDÉHYDE :

1^{er} Essai. — On prépare un magnésien en faisant réagir 4 gr. de bromure d'éthyle, en solution dans 50 cc. d'éther anhydre, sur 0 gr. 75 de Mg, on y ajoute un peu de benzène de façon à élever la température d'ébullition à 75°-80°. Puis, on y fait tomber une solution benzénique de 7 gr. de diheptynylcarbinol et on chauffe, au bain-marie jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'éthane. On ajoute 3 gr. 5 de benzaldéhyde et on chauffe encore pendant une heure. Le milieu, qui est rouge, avant l'addition de benzaldéhyde, devient brun sombre. On le décompose par la glace acidulée, épuise par de l'éther, décante, lave à l'eau bicarbonatée, puis à l'eau distillée, sèche et, enfin, distille. On a recueilli 2 gr. 5 d'alcool benzylique, bouillant à 90°-95°, sous 10 mm, et ayant la densité, $d_4^{20} = 1,029$ (46). Le résidu de l'opération est constitué par une résine indistillable. On n'a pas retrouvé d'alcool diacétylénique, ni de benzaldéhyde ; mais, pas davantage, la cétone diacétylénique prévue. Il est vraisemblable que l'alcool diacétylénique a réagi entièrement en donnant naissance à la cétone correspondante qui est ensuite condensée par l'alcoolate magnésien benzylique résultant de la réduction.

Deuxième Essai. — On prépare un magnésien en faisant réagir 4 gr. de bromure d'éthyle, en solution dans 50 gr. d'éther anhydre, sur 0 gr. 75 de Mg. On y

(46) Beilstein II, p. 1048, donne pour l'alcool benzylique,
Eb=92°6, sous 10 mm.; $d_4^{19.8} = 1,0127$,

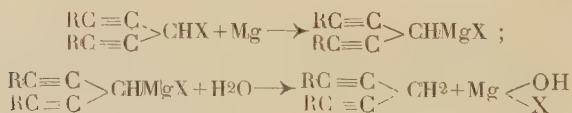
ajoute 50 gr. de benzène. On chauffe jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'éthane. On y ajoute encore 3 gr. 5 de benzaldéhyde et on chauffe pendant 20 minutes. Après avoir fait comme précédemment, on a recueilli 1 gr. 5 de benzaldéhyde passant à 75°-78°, sous 10 mm, et 1 gr. environ d'alcool benzylique. On arrête la distillation et on refroidit. On chauffe le résidu avec 4 grammes de semicarbazide, dans 50 gr d'acide acétique. On a obtenu un produit cristallin qui fond à 290°, en se décomposant avant de fondre. Le dosage d'azote correspond à la semicarbazone de la diheptynylcétone.

Dosage d'azote : substance = 0 gr. 2790 ; $\text{H}^2\text{SO}_4\text{N}$ = 3,15 cc. ; N % = 15,81. — Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{25}\text{ON}^3$, N % = 15,31.

E.— Réduction en carbure

1° HYDROLYSE DU MAGNÉSIE DE L'ÉTHÉR HALOGÉNÉ DE L'ALCOOL DIACÉTYLÉNIQUE

Nous avons pensé que l'éther halogéné de l'alcool diacétylénique pourrait donner un magnésien et qu'il serait possible par hydrolyse de ce dernier d'arriver au carbure β -diacétylénique :



Dans le paragraphe de l'éthérification (p. 75), nous avons vu que l'éther bromhydrique du dipentynylcarbinol ne résiste pas à l'action de l'air et de la lumière,

alors que, dans ces conditions, l'éther chlorhydrique du diheptynylcarbinol se montre plus stable. Nous avons donc choisi ce dernier pour préparer le magnésien. Cependant, nous n'avons pas réussi : 5 gr. de chlorure du diheptynylcarbinol chauffés avec 0 gr. 5 de Mg, en présence d'éther anhydre, pendant 4 heures, n'ont pas réagi.

Il est étonnant de constater que les deux triples liaisons comprenant l'atome de chlore n'augmentant pas la mobilité de celui-ci.

2° ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE

L'acide formique a été employé pour transformer le triphénylcarbinol en triphénylméthane (47). Nous avons voulu essayer une action analogue sur nos alcools diacétylénique aromatiques qui nous paraissaient susceptible de réagir dans le même sens, grâce à leurs deux triples liaisons, à côté de la fonction alcool. Dans ce but, nous avons chauffé 1 gr. de di(phénéthynyl)carbinol avec 30 gr. d'acide formique pur. Nous avons observé une résinification, dès après 5 minutes de chauffage, et il ne se dégage pas d'acide carbonique. En traitant par l'eau, nous n'avons trouvé que de résines. Dans ce cas, nous trouvons que les deux triples liaisons ne sont pas suffisantes pour donner la mobilité à la fonction alcool et que l'acide formique détruit totalement l'alcool diacétylénique sans l'éthérifier.

(47) GUYOT et KOVACHE : C. R. 1913, t. 156, p. 1324 ; ROBERTS et BOWDEN : Rec. Tr. Ch. P. B. 1930, t. 49, p. 665 ; KAUFFMANN : Ber., 1912, t. 45, p. 769,

CONCLUSIONS

Les résultats du présent travail peuvent être résumés de la manière suivante :

1° Nous avons préparé des alcools secondaires α - α' -diacétyléniques par action du formiate d'éthyle sur les organomagnésiens acétyléniques avec des rendements allant de 60 % à 75 %.

Si le magnésien acétylénique n'est pas exempt de bromure d'éthyle magnésium, il se forme une petite quantité de carbinol monoacétylénique et éthylique.

2° Les alcools secondaires diacétyléniques sont des liquides ou des solides, plus légers que l'eau, solubles dans les solvants organiques et insolubles dans l'eau.

Ceux de la série aromatique présentent une exaltation de la réfraction moléculaire très grande. Ce phénomène est dû aux deux triples liaisons en β et surtout aux deux noyaux contigus à ces derniers, car les alcools analogues de la série aliphatique présentent une exaltation très faible.

3° Les alcools diacétyléniques aliphatiques ne sont pas très stables à l'air et à la lumière, tandis que ceux de la série aromatique résistent assez bien.

Les alcools diacétyléniques de l'une et l'autre séries ne résistent pas aux oxydants forts — ils sont coupés, par le permanganate acide, aux deux triples liaisons, le groupement alcoolique central est oxydé en CO_2 et H_2O .

Par ozonisation, il se forme seulement les acides de coupure des deux triples liaisons.

4° Par hydrogénation catalytique, à froid, en présence de palladium colloïdal, les alcools diacétyléniques sont réduits simultanément en alcools éthyléniques-acétyléniques, alcools monoéthyléniques et alcools saturés. Ce catalyseur n'a donc pas réagi par paliers successifs ; il est trop énergique vis-à-vis des alcools diacétyléniques.

5° L'acide sulfurique, en solution acétique, à 40 %, n'hydrate pas les alcools diacétyléniques qui sont détruits par le réactif.

Le bichlorure de mercure se fixe sur une triple liaison des alcools diacétyléniques en donnant naissance à des combinaisons chloromercuriques qui, par hydrolyse, engendrent les alcools β -cétoniques- α -acétyléniques.

La potasse alcoolique, diluée, hydrate les alcools diacétyléniques en alcools α - α' -dicétoniques qui sont faiblement acides. Cette acidité est due à l'hydrogène de l'hydrozyle et exaltée par les deux carbonyles en position α par rapport à l'hydroxyle.

6° L'acide bromhydrique éthérifie les alcools diacétyléniques et se fixe sur les deux triples liaisons.

Le brome se fixe également sur les deux triples liaisons en donnant naissance à des tétrabromures difficilement cristallisables,

7° Les alcools secondaires diacétyléniques ont pu être indirectement éthérifiées en bromures, chlorures et acétates, ils sont facilement transformés en uréthanes et éthers-oxydes éthyliques-diacétyléniques.

8° En oxydant les alcools secondaires diacétyléniques par l'acide chromique, en solution acétique et en quantité théorique, on les transforme, presque quantitativement en cétones diacétyléniques. On obtient facilement les semicarbazones de celles-ci dans la série aliphatique, mais dans la série aromatique elles ne donnent pas de réaction avec la semicarbazide.

9° L'alcoolate magnésien diacétylénique à une action réductrice sur les aldéhydes, comme les alcoolates magnésiens ordinaires ; il y a transformation de l'alcool en cétone diacétylénique, mais ce dernier produit est facilement condensé par l'alcoolate magnésien provenant de la réduction de l'aldéhyde.

10° L'éther chlorhydrique du diheptynylcarbinol n'a pas réagi sur le magnésium, ce qui n'a pas permis la transformation de l'alcool en carbure β -diacétylénique.

L'essai de réduction des alcools diacétyléniques par l'acide formique n'a conduit à aucun résultat, il y a eu simplement résinification de l'alcool.

Tableau des corps préparés Tous les corps ci-indiqués sont nouveaux,
excepté le corps n° 6 (9)

NOM DU CORPS PRÉPARÉ	FORMULE	POINT D'ÉBULLITION OU DE FUSION	DENSITÉ	INDICE DE RÉFRACTION
1. Undécadiyne-4-7 ol-6	$(C_3H_7C \equiv C)_2CHOH$	Eb. ₁₉ = 138°-139°	$d_4^{20} = 0,9145$	$n_D^{20} = 1,48031$
2. Tridécadiyne-5-8 ol-7	$(C_4H_9C \equiv C)_2CHOH$	Eb. ₁₅ = 155°-156°	$d_4^{19} = 0,9086$	$n_D^{19} = 1,47912$
3. Pentadécadiyne-6-9 ol-8	$(C_5H_{11}C \equiv C)_2CHOH$	Eb. ₁₆ = 180°-181°	$d_4^{48} = 0,9028$	$n_D^{18} = 1,47755$
4. Heptadécadiyne-7-10 ol-9	$(C_6H_{13}C \equiv C)_2CHOH$	Eb. ₈ = 192°-193°	$d_4^{22} = 0,8788$	$n_D^{22} = 1,47375$
5. Tricosadécadiyne-10-13 ol-12	$(C_9H_{19}C \equiv C)_2CHOH$	F. = 24°	$d_4^{24} = 0,8688$	$n_D^{24} = 1,47176$
6. Diphényl-1-5 pentadiyne-1-4 ol-3	$(C_6H_5C \equiv C)_2CHOH$	F. = 69°-70°		
7. Diparacrésyl-1-5 pentadiyne-1-4 ol-3	$(CH_3C_6H_4C \equiv C)_2CHOH$	F. = 95°-96°		
8. Dimétaxylyl-1-5 pentadiyne-1-4 ol-3	$[(CH_3)_2C_6H_3C \equiv C]_2CHOH$	F. = 93°-94°		
9. Octyne-4 ol-3	$C_2H_5CHOHC \equiv CC_3H_7$	Eb. ₄₉ = 75°-76°	$d_4^{20} = 0,8835$	$n_D^{20} = 1,45607$
10. Décyne-4 ol-3	$C_2H_5CHOHC \equiv CC_5H_{11}$	Fb. ₁₅ = 100°-102°	$d_4^{20} = 0,8694$	$n_D^{20} = 1,45457$
11. Undécyne-4 ol-3	$C_2H_5CHOHC \equiv CC_6H_{13}$	Eb. ₈ = 120°-122°	$d_4^{20} = 0,8624$	$n_D^{20} = 1,45377$
12. Diphényl-1-5 pentyolone-1-3-5	$C_6H_5C \equiv CCHOHCCH_2COC_6H_5$	F. = 96°-97°		

13. Diphenyl-1-5 pentanol-3 dione-2-4	$(C_6H_5CH_2CO)_2CHOH$	$F. = 131^{\circ}$	
14. Diméthaxyl-1-5 pentanol-3 dione-2-4	$\{ (CH_3)_2C_6H_4CH_2CO \}_2CHOH$	$F. = 180^{\circ}$	
15. Diparacésyl-1-5 pentènyne-1-4 ol-3	$CH_3C_6H_4CH=CH$ $(CH_3C_6H_4C \equiv C > CHOH$	$F. = 94^{\circ}$	
16. <i>Cis</i> -diparacésyl-1-5 pentèno-1-3	$CH_3C_6H_4CH=CH$ $(CH_3C_6H_4CH_2CH_2 > CHOH$	$Eb. = 180^{\circ}-182^{\circ}$	
17. <i>Trans</i> -diparacésyl-1-5 pentèno-1-3	$CH_3C_6H_4CH=CH$ $CH_3C_6H_4CH_2CH_2 > CHOH$	$F. = 93^{\circ}$	
18. Diparacésyl-1-5 pentanol-3	$(CH_3C_6H_4CH_2CH_2)_2CHOH$	$F. = 96^{\circ}$	
19. Bromo-6 undécadiène-4-7	$(C_3H_7C \equiv C)_2CHBr$	$Eb. = 126^{\circ}-127^{\circ}$	$d_4^{18} = 1,1657$ $n_D^{18} = 1,49170$
20. Chloro-8 pentadécadiène-6-9	$(C_5H_{11}C \equiv C)_2CHCl$	$Eb. = 130^{\circ}-133^{\circ}$	$d_4^{19} = 0,9237$ $n_D^{19} = 1,48477$
21. Acétate du dioctynylcarbinol	$(C_6H_{13}C \equiv C)_2CHOOCC_2H_5$	$Eb. = 188^{\circ}-189^{\circ}$	$d_4^{26} = 0,8875$ $n_D^{26} = 1,46692$
22. Diphenyluréthane du di(paracésyléthynyl)carbinol	$(CH_3C_6H_4C \equiv C)_2CHOOCC_2H_5$ $(C_6H_5)_2$	$F. = 156^{\circ}$	
23. Ethoxy-9 heptadécadiène-7-10	$(C_6H_{13}C \equiv C)_2CHOC_2H_5$	$Eb. = 165^{\circ}-166^{\circ}$	$d_4^{22} = 0,8000$ $n_D^{22} = 1,46444$
24. Heptadécadiène-7-10 one-9	$(C_6H_{13}C \equiv C)_2CO$	$Eb. = 155^{\circ}-158^{\circ}$	$d_4^{17} = 0,8869$ $n_D^{17} = 1,47608$
25. Diphenyl-1-5 pentadiène-1-4 one-3	$(C_6H_5C \equiv C)_2CO$	$F. = 64^{\circ}-65^{\circ}$	
26. Semicarbazone de la diheptynylcétone	$(C_5H_{11}C \equiv C)_2C:NHCONH_2$	$F. = 290^{\circ}$	
27. Semicarbazone de la dioctynylcétone	$(C_6H_{13}C \equiv C)_2C:NHCONH_2$	$F. = 305^{\circ}$	

Table des Matières

INTRODUCTION	7
PREMIÈRE PARTIE : <i>Préparation des alcools secondaires</i> <i>α-α'-diacétylénique :</i>	
CHAPITRE I. — <i>Préparation des matières premières</i>	15
I. — Généralités	15
II. — Préparation des dérivés halogénés des aldéhydes, cétones et hydrocarbures.....	19
III. — Préparation des hydrocarbures acétyléniques vrais. — Emploi de l'amidure de sodium.....	28
IV. — Conclusions du premier chapitre.....	32
CHAPITRE II. — <i>Synthèse des alcools secondaires α-α'-diacétyléniques</i>	35
I. — Partie théorique	35
II. — Partie expérimentale	37
A. — Alcools secondaires α - α' -diacétyléniques aliphatiques	37
B. — Alcools secondaires α - α' -diacétyléniques aromatiques	42
C. — Alcools secondaires α - α' -diacétyléniques arylaliphatiques	45
CONCLUSIONS	45
REMARQUE	46
DEUXIÈME PARTIE. — <i>Etude des propriétés des alcools secondaires α-α'-diacétyléniques :</i>	
CHAPITRE I. — <i>Propriétés physiques</i>	49
CHAPITRE II. — <i>Etude des deux triples liaisons des alcools secondaires α-α'-diacétyléniques</i>	53
A. — Action des agents oxydants.....	53

B. — Hydratation	55	
C. — Hydrogénation	64	
D. — Action du brome	70	
E. — Action de l'acide bromhydrique.....	71	
CHAPITRE II. — <i>Etude de la fonction alcool des alcools</i> <i>secondaires α-α'-diacétyléniques</i>		74
A. — Indice d'OH des alcools α - α' -diacétyléniques..	74	
B. — Ethérisation.....	75	
C. — Oxydation des carbinols en cétonès diacétyléniques	79	
D. — Action réductrice des alcoolates magnésiens diacétyléniques	83	
E. — Réduction en carbures	86	
CONCLUSIONS	89	
TABLEAU DES CORPS PRÉPARÉS.....	92-93	

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'effet Raman et ses applications en Chimie organique

Lu et accepté :

Les Membres du Jury : Le Doyen de la Faculté des Sciences

V. GRIGNARD.

M. AUMÉRAS.

Vu et approuvé :

de Lyon :

V. GRIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :

LYON, le 18 mars 1932.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

A. LIRONDELLE.

